

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

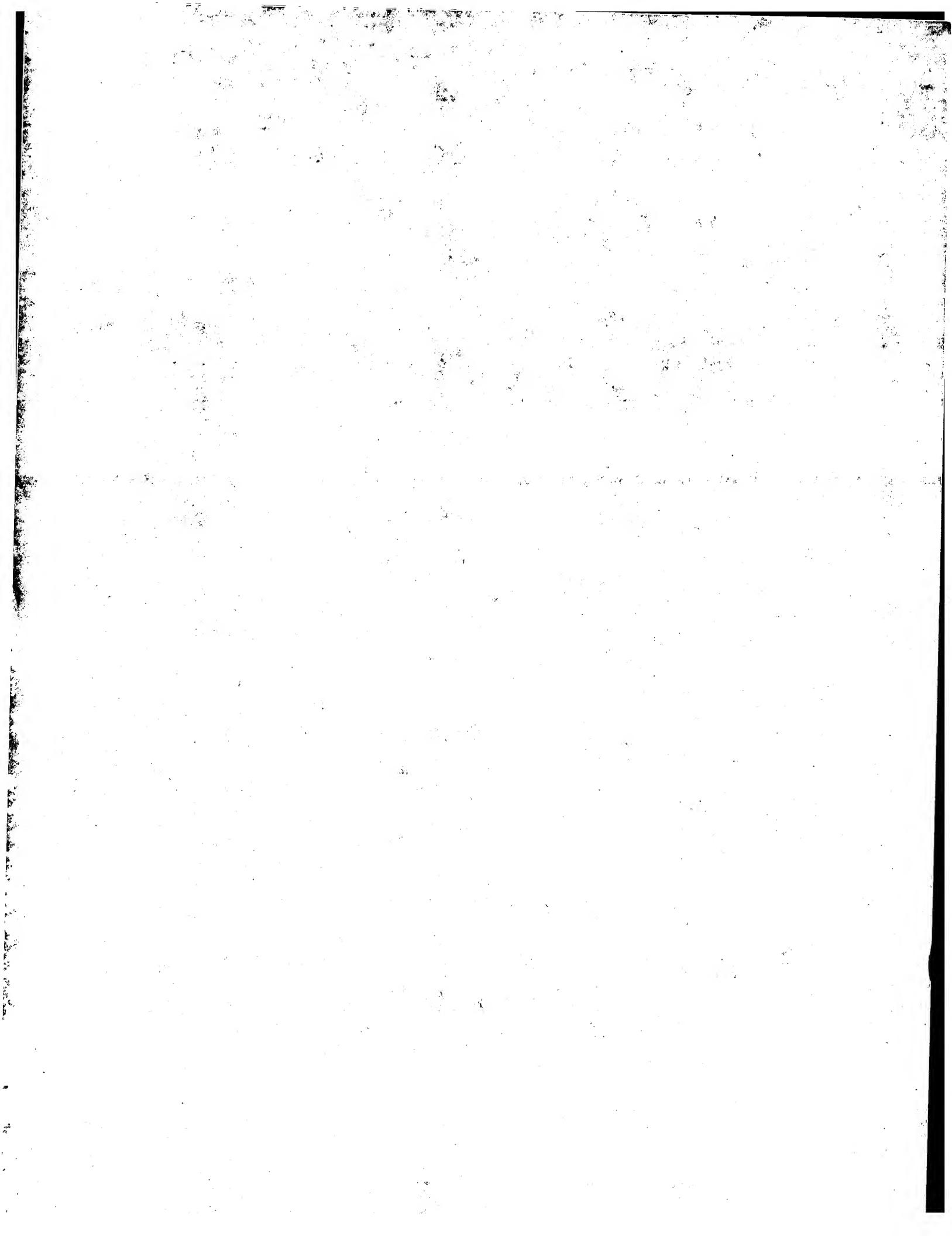
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



26

Electr chromic polymer systems

Patent number: DE19801638
Publication date: 1999-07-22
Inventor: CLAUSEN UWE DIPL CHEM DR (DE); HEUER HELMUT WERNER DIPL CHEM (DE); BERNETH HORST DIPL (DE); KOSTROMINE SERGUEI DIPL CHEM D (DE)
Applicant: BAYER AG (DE)
Classification:
- **international:** C09K9/02; C08G18/38; C08G65/40; C08G63/40; C08G63/685; C08G73/06; C07D401/12; C07D241/48; C07D213 C08F36/00; C08F38/00; G09G3/38
- **european:** C09K9/02; G02F1/15V
Application number: DE19981001638 19980117
Priority number(s): DE19981001638 19980117

Abstract of DE19801638

Electrochromic systems containing (a) reversibly electrochemically oxidisable substituent(s) RED-1 which is/are converted into OX-1 electrons at an anode, and (b) reversibly electrochemically reducible substituent(s) OX-2 which is/are converted into RED-2 by taking at a cathode, in which an increase in absorbance in the visible spectral range from a colourless (or slightly coloured) form to a colour associated with at least a loss or gain of electrons, and in which the colourless form is reconstituted after charge compensation. In that at least one of the substituents RED-1 or OX-2 is covalently bound in a soluble polymer. Also claimed is (i) an electrochromic device containing this system, (ii) the soluble polymers (I) used in the system, (iii) a process for the production of (I), (iv) electrochromic monomers used in (iii), (v) a solution containing a dipolar aprotic solvent and polymer (I), (vi) films or coatings containing polymer (I) and (vii) electrochromic devices containing these films or coatings.



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND

MARKEÄMT

(12) **Offenlegungsschrift**

(10) **DE 198 01 638 A 1**

(21) Aktenzeichen: 198 01 638.7

(22) Anmeldetag: 17. 1. 98

(43) Offenlegungstag: 22. 7. 99

(51) Int. Cl. 6:

C 09 K 9/02

C 08 G 18/38

C 08 G 65/40

C 08 G 63/40

C 08 G 63/685

C 08 G 73/06

C 07 D 401/12

C 07 D 241/48

C 07 D 213/22

C 08 F 36/00

C 08 F 38/00

G 09 G 3/38

(71) Anmelder:

Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

(12) Erfinder:

Berneth, Horst, Dipl.-Chem. Dr., 51373 Leverkusen, DE; Claussen, Uwe, Dipl.-Chem. Dr., 51379 Leverkusen, DE; Heuer, Helmut Werner, Dipl.-Chem. Dr., 47829 Krefeld, DE; Kostromine, Serguei, Dipl.-Chem. Dr., 53913 Swisttal, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Elektrochrome Polymersysteme

(57) Elektrochrome Systeme, die lösliche elektrochrome Polymere enthalten, die mittels Polymerisation, Polykondensation bzw. Polyaddition aus elektrochromen Monomeren zugänglich sind, finden Verwendung in Vorrichtungen zur veränderlichen Durchlässigkeit elektromagnetischer Strahlung.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft elektrochrome Systeme, elektrochrome Monomere und Polymere, Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung der elektrochromen Systeme in Vorrichtungen zur veränderlichen Durchlässigkeit elektromagnetischer Strahlung.

Es gibt redox-aktive Materialien, die in ihren verschiedenen Oxydationszuständen unterschiedlich gefärbt sind. Diese Erscheinung nennt man Elektrochromie und die zugehörigen Stoffe haben elektrochrome Eigenschaften. Diese Eigenschaft läßt sich zur Modulation elektromagnetischer Strahlung ausnutzen, wenn wenigstens ein Oxydationszustand farblos und wenigstens ein anderer gefärbt ist. Vorrichtungen, in denen diese Eigenschaften ausgenutzt werden sind bspw. Displays, selbstablendende Rückspiegel in Fahrzeugen oder Trennscheiben mit variabler Durchsichtigkeit. Sie sind prinzipiell elektrochemische Zellen.

Es sind derzeit 3 verschiedene Möglichkeiten bekannt, um derartige Vorrichtungen zu realisieren:

- a) Im Lösungstyp wird im Elektrolyten ein löslicher Farbstoff durch eine elektrochemische Redoxreaktion erzeugt. Die an einer Elektrode gebildeten Farbstoffmoleküle wandern im Feld an die Gegenelektrode, um dort entladen zu werden. Ein solches Medium wird immer niedrig viskos sein, um den Stofftransport nicht zu beeinträchtigen.
- b) Wählt man die Redox-Komponenten derart, daß sie in einer Form in Lösung, in der anderen aber unlöslich sind, so erzeugt man elektrochemisch auf einer Elektrode einen Niederschlag, der sich bei Umkehrung der Stromrichtung wieder auflöst.
- c) Schließlich kann man einen Elektrodenüberzug gleich vorgeben und diese feste Schicht durch die elektrochemische Reaktion reversibel anfärbten.

Die Möglichkeit a) ist heute technisch in einer besonderen Variante verbreitet. Hierbei wird ein System elektrolysiert, das aus den Stoffen RED_1 und OX_2 in einem Lösungsmittel gelöst besteht. Das Substanzenpaar sollte im stromlosen Zustand der Zelle farblos sein. Fließt ein Strom, dann geht es in die möglichst tief gefärbte Form OX_1/RED_2 über. Die beiden Stoffe werden also so gewählt, daß sowohl die Oxydations- als auch die Reduktionsreaktion komplementär zu einander farbig oder farblos werden. Damit wird die eine Spezies immer zur Gegenelektrode der anderen, so daß die Lebensdauern der Radikalionen sehr kurz werden. Beim Abschalten des Stroms wird also die Zelle schnell wieder hell. Für dieses Verfahren mit einer komplementären Gegenelektrode wurde von Shelepin et al. ein geeignetes Substanzenpaar (Elektrokhimiya, 13, 32-37 (1977); 13, 404-408 (1977); 14, 319-322 (1978)) beschrieben, wobei dessen technische Anwendung zur Modulation elektromagnetischer Strahlung in Autorückspiegeln in den Patentschriften US-A 4 902 108 (Gentex) und US-A 5 140 455 (Donnelly) offenbart ist.

Die Möglichkeit b) verwendet die große Assoziationsneigung der Radikalionen der Viologene, die jedoch keinerlei Gruppen besitzen, mit denen sie auf Oberflächen verankert werden können. Sie lassen sich allein durch ihre Schwerlöslichkeit auf den Elektroden niederschlagen. Diese Überzüge haben indessen eine sehr geringe Cyclofestigkeit.

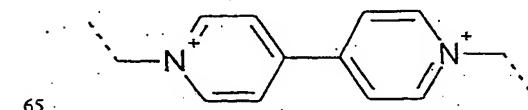
Die Möglichkeit c) ist weniger technisch genutzt als vielfältig beschrieben worden. Als besondere Schwierigkeit erwies sich hier die Erzeugung einer ausreichenden Cyclofestigkeit. Unter Cyclofestigkeit versteht man die Häufigkeit, mit der die Reihenfolge der Schaltung der Zelle farblos/farbig durchgeführt werden kann, ohne daß sich eine Änderung in den Absorptionsspektren oder des Zeitverhaltens ergibt. Aber auch in diesem Falle ist es durch die Kombination verschiedener Substanzenpaare gelungen, erhebliche Verbesserungen zu erzielen. (WO-A 94/23333, Igen Inc.)

Vorrichtungen, die nach dem Prinzip der löslichen Farbstoffe arbeiten, werden in großem Umfang als Rückspiegel für Automobile verwendet (Methode a). Hierbei ist nun von Bedeutung, daß die Lösungen aus technischen Gründen möglichst dünnflüssig, aus Sicherheitswägungen aber möglichst viskos und zäh sein sollten. Denn im Falle eines Glasbruchs sollten sowohl die Splitter als auch die Zellenfüllung festgehalten werden. Dieser Forderung wird Rechnung getragen durch das Verdicken der Lösungen durch Zugabe geeigneter, die Viskosität der Lösungen erhöhender Polymerer, wie es z. B. in der US-Patentschrift Nr. 4 902 108 beschrieben ist. Weiterhin ist die hohe Viskosität erwünscht, weil die Zellen, die in der Regel so betrieben werden, daß die Spiegelfläche parallel zum Schwerkraftfeld der Erde steht, aufgrund von Konvektion zu einer "Farbentmischung" neigen. Dies begünstigt insbesondere bei großen Abmessungen (LKW-Spiegel) die Ausbildung von Konvektionen, die zur Entmischung der kathodischen und anodischen Reaktionsprodukte führen können.

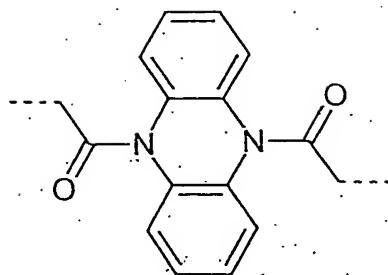
Hierbei tritt aber in der Praxis ein erhebliches Problem auf, weil die viskosen Lösungen sich nur unter großen Schwierigkeiten in die Zellen einfüllen lassen. Dies ist allein vom Zeitaufwand her unerwünscht und bedeutet immer einen Kompromiß zwischen der Füllbarkeit und der angestrebten möglichst hohen Viskosität in der Zelle. Es ist deswegen wiederholt vorgeschlagen worden, z. B. in EP-A 0 612 826 (Donnelly) oder WO-A 96/03475 (Gentex), die Zellen mit Monomeren zu füllen und die Polymerisation erst in der Zelle durchzuführen.

Die vorliegende Erfindung betrifft Systeme, die wählbar nach den Prinzipien a) oder c) betrieben werden können und die dadurch gekennzeichnet sind, daß wenigstens einer der Substituenten RED_1 oder OX_2 Bestandteil eines löslichen, elektrochromen Polymeren ist.

Polymere, die OX_2 enthalten, sind als polymere Viologene bekannt (P.M.S Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky "Elektrochromism", VCH, 1995)



Polymere auf der Basis der acylierten 5,10-Dihydrophenazinen (RED_1) wurden in der DE-A 43 25 591 beschrieben.



Diese Stoffe sind aber schwerlöslich und für den vorgesehenen Zweck nicht einsetzbar. Überraschenderweise sind die erfundungsgemäßen Polymere in organischen Solventien gut löslich und fallen auch bei einer Änderung des Ladungszustandes nicht aus.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein elektrochromes System, enthaltend

- mindestens einen reversibel elektrochemisch oxidierbaren Substituenten RED_1 , der durch Elektronenabgabe an einer Anode in OX_1 übergeht, und
- mindestens einen reversibel elektrochemisch reduzierbaren Substituenten OX_2 , der durch Elektronenaufnahme an einer Kathode in RED_2 übergeht,

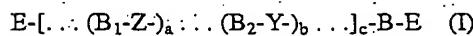
wobei mit mindestens einer Elektronenabgabe bzw. Elektronenaufnahme eine Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form nach Ladungsausgleich jeweils die farblose, bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird,
dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Substituenten RED_1 oder OX_2 in einem löslichen Polymer kovalent gebunden ist.

Vorzugsweise betrifft die vorliegende Erfindung ein elektrochromes System, enthaltend

- mindestens einen reversibel elektrochemisch oxidierbaren Substituenten RED_1 , der durch Elektronenabgabe an einer Anode unter Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form OX_1 übergeht, und
- mindestens einen reversibel elektrochemisch reduzierbaren Substituenten OX_2 , der durch Elektronenaufnahme an einer Kathode unter Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form RED_2 übergeht,

wobei nach Ladungsausgleich jeweils die farblose bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird,
dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Substituenten RED_1 oder OX_2 in einem löslichen Polymer kovalent gebunden ist.

Vorzugsweise genügt das lösliche Polymer der Formel I



worin

die Einheiten $\text{-B}_1\text{-Z-}$ und $\text{-B}_2\text{-Y-}$ alternierend, statistisch oder blockweise miteinander verknüpft sind,
 Y und Z unabhängig voneinander ein Substituent RED_1 oder OX_2 ist, wobei
 OX_2 für einen reversibel elektrochemisch reduzierbaren Substituenten steht, der durch Elektronenaufnahme an einer Kathode in RED_2 übergeht, wobei mit der Elektronenaufnahme eine Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form verbunden ist und wobei nach Ladungsausgleich die farblose bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird,
 RED_1 für einen reversibel elektrochemisch oxidierbaren Substituenten steht, der durch Elektronenabgabe an einer Anode in OX_1 übergeht, wobei mit der Elektronenabgabe eine Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form verbunden ist und wobei nach Ladungsausgleich die farblose bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird, und

B für B_1 oder B_2 steht,

B_1 und B_2 gleiche oder unterschiedliche Brückenglieder sind,

E eine Endgruppe der Polymerkette ist,

a und b für die Molenbrüche der Monomereinheiten $\text{-B}_1\text{-Z-}$ und $\text{-B}_2\text{-Y-}$ stehen, die beliebige Werte zwischen 0 und 1 aufweisen, wobei $\text{a} = 1-\text{b}$ ist,
 c für einen zahlenmittleren Polymerisationsgrad c_n steht und 3 bis 200 000 beträgt, wobei das Verhältnis zwischen c_n und dem gewichtsmittleren Polymerisationsgrad c_w (Polymolaritätsindex) $Q = c_w/c_n$ zwischen 1,1 und 100, vorzugsweise zwischen 1,2 und 20 liegt.

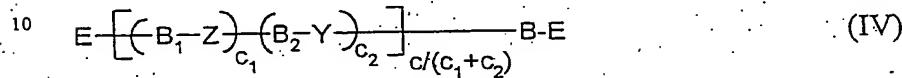
Gegenstand der Erfindung ist auch das lösliche Polymer der Formel I mit der oben angegebenen Bedeutung der Variablen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des elektrochromen Systems und des löslichen Polymers ist nur einer der Substituenten RED_1 oder OX_2 in einer Polymerkette kovalent entsprechend den allgemeinen Formeln (II) oder (III) gebunden:

E-(-B₁-Z)-c-B₁-E (II)E-(-B₂-Y)-c-B₂-E (III)

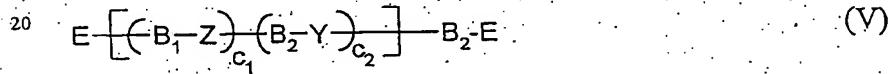
5 und die andere Komponente monomolekular oder niedrig oligomer enthalten, wobei die Variablen wie vorstehend definiert sind.

Weiterhin bevorzugt ist ein elektrochromes System sowie ein löslicher Polymer, in dem beide Substituenten RED₁ und OX₂ in einer Polymerkette blockweise kovalent gebunden sind und der allgemeinen Formel (IV)



genügen, wobei die Variablen wie vorstehend definiert sind und c₁ und c₂ einen mittleren Polymerisationsgrad darstellen, 15 wobei (c₁ + c₂) ≤ c ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des elektrochromen Systems sowie des löslichen Polymers sind beide Substituenten RED₁ und OX₂ in einer Polymerkette aus zwei kovalent verbundenen Blöcken enthalten. Das lösliche Polymer weist dabei die allgemeine Formel (V)



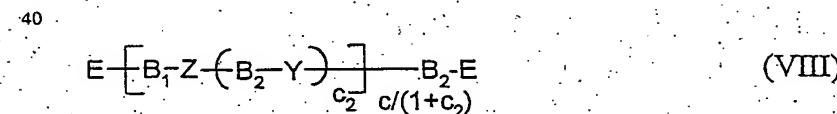
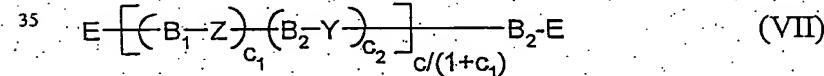
auf, wobei die Variablen wie vorstehend definiert sind und c₁ + c₂ = c ist.

25 Weiterhin bevorzugt ist ein elektrochromes System sowie ein lösliches Polymer, in dem beide Substituenten RED₁ und OX₂ in einer Polymerkette alternierend gebunden sind und der allgemeinen Formel (VI)

E-(-B-Z-B-Y)-c-B-E (VI),

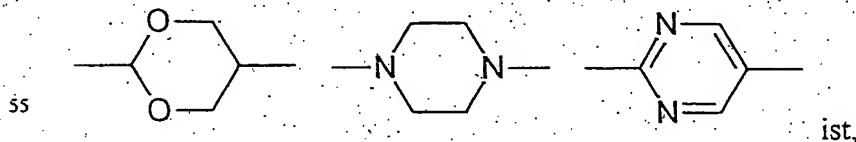
30 genügen, wobei die Variablen wie vorstehend definiert sind.

Schließlich ist ein elektrochromes System sowie ein löslicher Polymer bevorzugt, in dem beide Substituenten RED₁ und OX₂ in einer Polymerkette verbunden sind, wobei die Blöcke der Substituenten mit einzelnen Einheiten der anderen Substituenten überbrückt werden, d. h. die elektrochromen Polymere den allgemeinen Formeln VII bzw. VIII



45 genügen, wobei die Variablen wie vorstehend definiert sind.

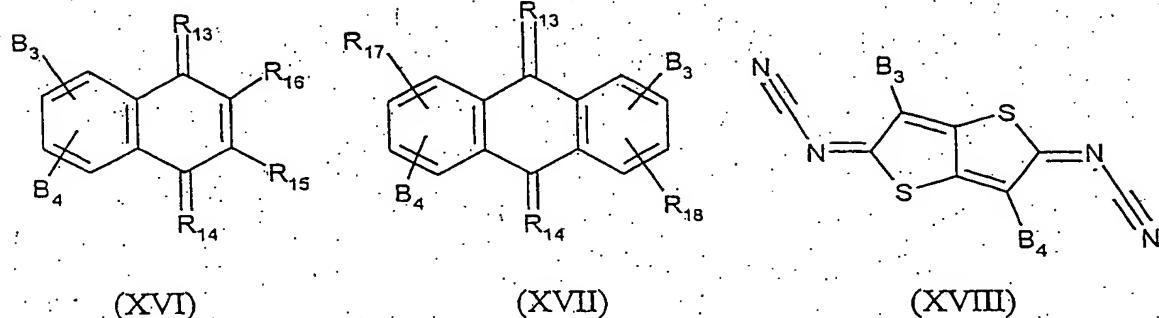
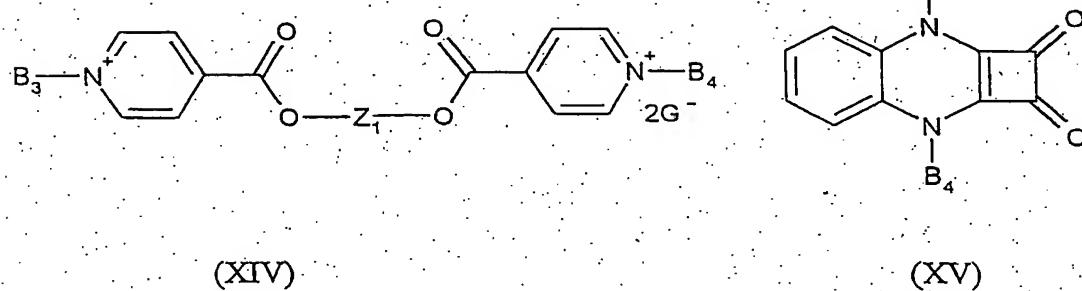
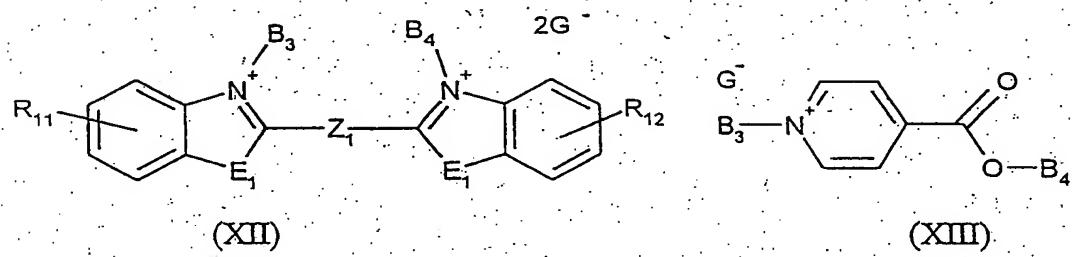
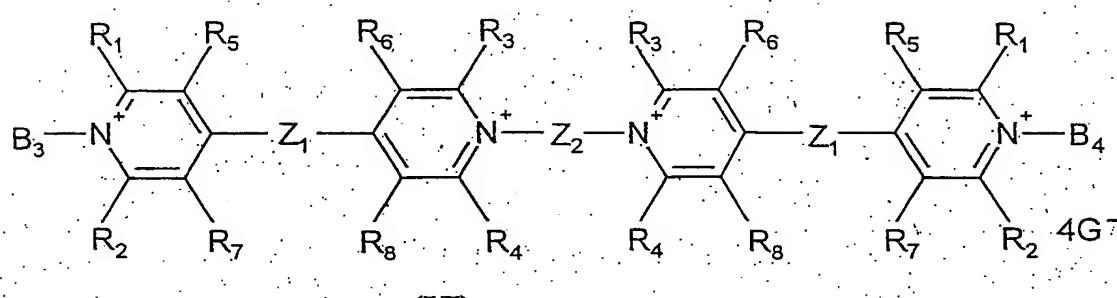
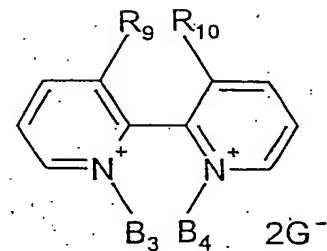
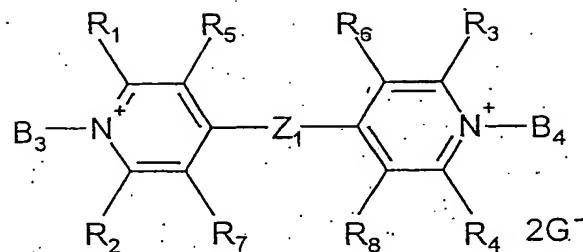
In den Formeln (I) bis (VIII) ist B₁ und B₂ unabhängig voneinander O, -CH₂-, (CH₂)_n- oder -[Y₁¹-(CH₂)_mY₂²-(CH₂)_c-Y₃³]_p-Y₄⁴-, wobei 50 Y¹ bis Y⁴ unabhängig voneinander O, S, NR¹⁹, COO, OCO, CONH, OC(=O)NH, NHCONH, C(=O), OC(=O)O, -CH=CH- (trans- und cis), -CH₂-CH=CH-, -C≡C-CH₂-C≡C-, (C₄-C₇)-Cycloalkandiyl, (C₆-C₁₂)-Arylen oder (C₇-C₁₄)-Arylalkylen, insbesondere p- und m-Dimethylenphenylen oder ein heterocyclischer Rest der Struktur



ist,

65 n eine ganze Zahl von 1 bis 16 ist,
m und p unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 12 sind,
o eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist und
q und s unabhängig voneinander 0 oder 1 sind.

Bevorzugt steht in den Formeln I-VIII OX₂ für einen Rest der Formeln



worin

R₁ bis R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₂-C₁₂)-Alkenyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₇-C₁₅)-Aralkyl oder (C₆-C₁₀)-Aryl sind,

R₅ und R₆ oder R₇ und R₈ Wasserstoff oder gemeinsam eine -(CH₂)₂- oder -(CH₂)₃-Brücke sind,

R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder paarweise eine -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃- oder -CH=CH-Brücke sind, R₁₁, R₁₂, R₁₇ und R₁₈ unabhängig voneinander Wasserstoff (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl sind,

R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander O, N-CN, C(CN)₂ oder N-(C₆-C₁₀)-Aryl- sind,

R₁₅ und R₁₆ eine -CH=CH-CH=CH-Brücke ist,

10 E₁ ein O- oder S-Atom ist,

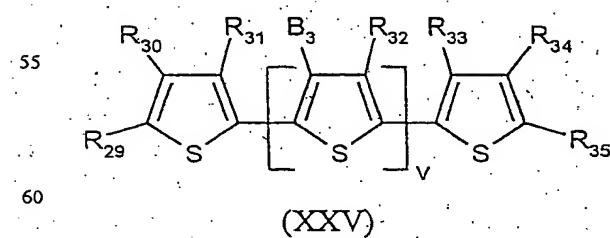
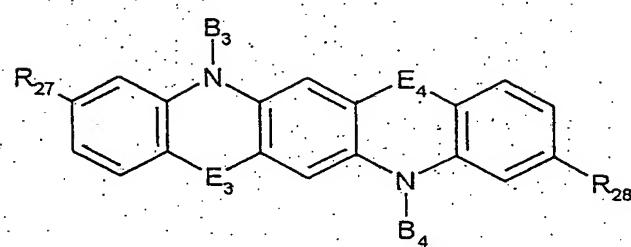
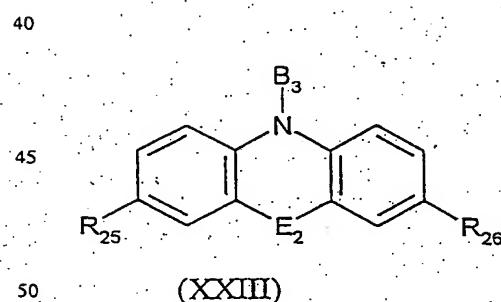
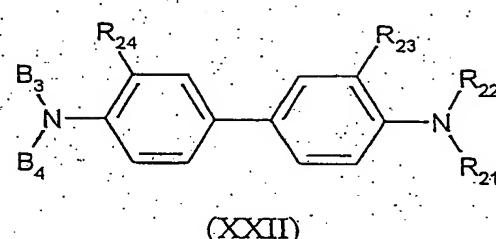
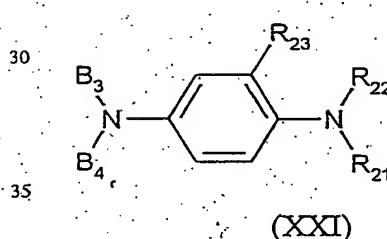
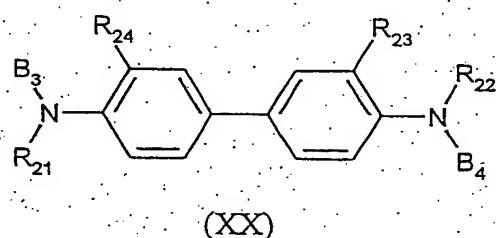
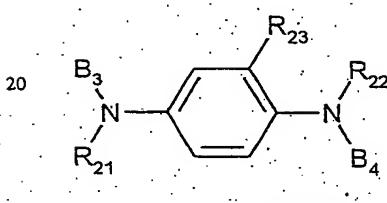
Z₁ eine direkte Bindung, -CH=CH-, -C(CH₃)=CH-, -C(CN)=CH-, -CCl=CCl-, -C(OH)=CH-, -CCl=CH-, -CH=CH-, -CH=N-N=CH-, -C(CH₃)=N-N=C(CH₃)- oder -CCl=N-N=CCl- ist,

Z₂ (CH₂)_r, p oder m- CH₂-C₆H₄-CH₂- ist,

r eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist und

15 G⁻ ein unter den Bedingungen redox-inertes, farbloses Anion ist.

In den Formeln (I) bis (VIII) steht für die Gruppe RED₁ bevorzugt ein Rest der Formeln



worin

R₂₁ und R₂₂ (C₁-C₈)-Alkyl, (C₂-C₁₂)-Alkenyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₇-C₁₅)-Aralkyl oder (C₆-C₁₀)-Aryl sind,

65 R₂₃ bis R₂₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl oder (C₆-C₁₀)-Aryl sind, und

R₂₆ zusätzlich NR³⁷R³⁷ bedeuten,

R₂₉ bis R₃₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Cyano, (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl oder

(C₆-C₁₀)-Aryl sind, oder

R₂₉, R₃₀ und R₃₄, R₃₅ unabhängig voneinander gemeinsam eine -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄- oder -CH=CH-CH=CH-Brücke sind, E₂ ein O- oder S-Atom oder die Gruppen N-B₄, C(CH₃)₂, C=O oder SO₂ ist,

E₃ und E₄ ein O- oder S-Atom oder die Gruppe NR₃₆ sind,

R³⁶ und R³⁷ unabhängig voneinander (C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₂-C₈)-Alkenyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₇-C₁₅)-Aralkyl oder (C₆-C₁₀)-Aryl bedeuten und R³⁶ zusätzlich Wasserstoff bedeutet oder

R³⁶ und R³⁷ in der Bedeutung von NR³⁶R³⁷ gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen fünf oder sechsgliedrigen, gesättigten Ring bilden, der weitere Heteroatome enthalten kann, und

R₃₆(C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₂-C₈)-Alkenyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₇-C₁₅)-Aralkyl oder (C₆-C₁₀)-Aryl ist, v eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist,

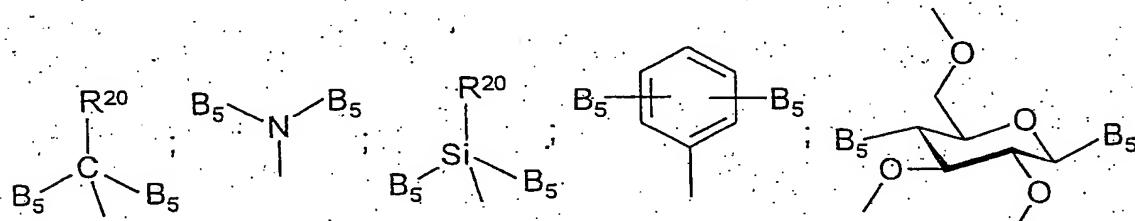
falls B₃ gleich B₄ ist, B₃ und B₄ gleich B₁ oder B₂ sind,

falls B₃ ungleich B₄ ist oder B₄ fehlt, B₃ -[Y_s¹-(CH₂)_m-Y²-(CH₂)_n-Y³]-Y⁴ ist, wobei

Y¹ O, NR¹⁹, COO, OCO, CONH, OCONH, NHCONH, C(=O), OC(=O)O, -CH₂-CH=CH- (trans- und cis-), -CH₂-C≡C- (C₄-C₇)-Cycloalkandiyl, (C₆-C₁₂)-Arylen oder (C₇-C₁₄)-Arylalkylen ist,

Y² O, NR¹⁹, COO, OCO, CONH, -CH=CH- (trans- und cis-), -C≡C-, (C₄-C₇)-Cycloalkandiyl oder (C₆-C₁₂)-Arylen ist, Y³ O, NR¹⁹, COO, OCO, CONH oder (C₆-C₁₂)-Arylen ist und

Y⁴



ist,

wobei

B₅ B₁ oder B₂ ist und

R₂₀ Wasserstoff, (C₁-C₁₈)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl, (C₆-C₁₀)-Aryl, Halogen oder Cyano ist, B₄ fehlt oder Wasserstoff, (C₁-C₁₈)-Alkyl, (C₂-C₁₂)-Alkenyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl, (C₇-C₁₅)-Aralkyl oder (C₆-C₁₀)-Aryl, Halogen, Cyano oder Nitro ist und

B₁ und B₂ die bei den Formeln I bis VIII angegebene Bedeutung haben.

E steht in den Formeln I-VIII für die Endgruppen der Polymerkette. Diese Gruppen werden von dem Herstellungsverfahren des Polymers bestimmt und können unabhängig voneinander Wasserstoff, -CR₃³⁶, =C₂³⁶, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, Phenyl, (C₁-C₁₅)-Alkoxy und Arolkoxy, Benzoyloxy, -OH, Halogen, -COOH, (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl, -N=C=O, -N-C(=O)O-, (C₁-C₄)-Alkyl, 2-oder 4-Pyridyl, NR₃³⁶ sein.

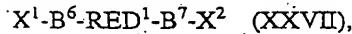
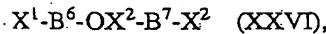
In den oben genannten Substituentenbedeutungen sind Alkylreste, auch abgewandelte, z. B. Alkoxy- oder Aralkylreste, vorzugsweise solche mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 8 C-Atomen, sofern nichts anderes angegeben ist. Sie können geradkettig oder verzweigt sein und gegebenenfalls weitere Substituenten tragen, z. B. (C₁-C₄)-Alkoxy, Fluor, Chlor, Hydroxy, Cyano, (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl oder COOH.

Unter Cycloalkylresten werden vorzugsweise solche mit 3 bis 7 C-Atomen, insbesondere 5 oder 6 C-Atomen verstanden.

Alkenylreste sind vorzugsweise solche mit 2 bis 8 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen.

Arylreste, auch solche in Aralkylresten, sind vorzugsweise Phenyl- oder Naphtylreste, insbesondere Phenylreste. Sie können durch 1 bis 3 der folgenden Reste substituiert sein: (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy, (C₁-C₆)-Alkoxycarbonyl oder Nitro. Zwei benachbarte Reste können auch einen Ring bilden.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der löslichen Polymere der Formel I, in dem ein oder mehrere RED₁ und/oder OX₂ enthaltende Monomere der Formel XXVI-XXVIII,



worin

OX² für den Rest eines reversibel elektrochemisch reduzierbaren Redoxsystems steht, und

RED¹ für den Rest eines reversibel elektrochemisch oxidierbaren Redoxsystems steht,

B⁶, B⁷, B⁸ die Brückenglieder sind

X¹ und X² jeweils für mindestens eine zur Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition befähigte Gruppe steht, einer Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsreaktion unterworfen werden.

Bei der Herstellung der Polymeren der Formeln (I) bis (VIII) handelt es sich um die Polymerisations-, Polykondensations- und Polyadditionsreaktionen der RED₁ und/oder OX₂ enthaltenden Monomeren. Es ist auch möglich, daß mindestens eine elektrochrome Komponente (RED₁ und/oder OX₂) unmittelbar bei dem Aufbau der Polymerkette entsteht.

Bevorzugtes Verfahren ist die Kettenpolymerisation, insbesondere bevorzugt ist die radikalische Polymerisation, der

RED₁ und/oder OX₂ enthaltenden Monomeren, die in ihrer Struktur mindestens eine polymerisationsfähige C=C-Doppelbindung haben. Die Polymerisation der Monomere läuft in geeigneten Lösungsmitteln, z. B. aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Xylol, aromatischen Halogenkohlenwasserstoffen wie Chlorbenzol, Ethern wie Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketonen wie Aceton und Cyclohexanon, Alkoholen wie Methanol und Ethanol, und/oder Dimethylformamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, 1,2-Propylenkarbonat in Gegenwart Polymerisationsinitiatoren, insbesonders radikaliefernder Polymerisationsinitiatoren, z. B. Azodiisobutyronitril oder Benzoylperoxid, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 30 bis 130°C, vorzugsweise bei 40 bis 70°C, möglichst unter Wasser- und Luftausschluß. Die Isolierung kann durch Ausfällen mit geeigneten Mitteln, z. B. Wasser, Methanol, Cyclohexan oder Dioxan erfolgen. Die Produkte können durch Umfällen gereinigt werden.

Ein ebenfalls bevorzugtes Verfahren ist die Polykondensation zu Polyäminen, Polyimiden, Polyaminen, Polyester, Polyethers, Polycarbonaten aus den RED₁ und/oder OX₂ enthaltenden Monomeren, die in ihrer Struktur mindestens zwei entsprechende reaktionsfähige Gruppen haben, wie Halogen, -OH, -O⁻, -COOH, -COO-(C₁-C₄)-Alkyl, -O-C(=O)-(C₁-C₄)-Alkyl, -COO⁻, -NH₂, -NH-(C₁-C₄)-Alkyl.

Besonders bevorzugt ist die Polyesterherstellung aus den oben genannten elektrochromen Monomeren, die zwei OH-Gruppen haben. Die Reaktion zwischen diesen Monomeren und beliebigen Dicarbonsäuredichloriden, z. B. Adipinsäuredichlorid, läuft in der Lösung bei der Entfernung des Wasserstoffchlorides mit dem entsprechenden Bindemittel, z. B. Triethylamin oder Pyridin, in dem Temperaturbereich zwischen 20° und 120°C, vorzugsweise bei 30 bis 70°C. Als Lösungsmittel benutzt man in der Regel aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder Xylol, Ethern wie Dioxan, Halogenkohlenwasserstoffe wie Chloroform und 1,2-Dichlorethan und/oder Dimethylformamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, 1,2-Propylenkarbonat. Die Isolierung kann durch Ausfällen mit geeigneten Mitteln, z. B. Wasser, Methanol, Cyclohexan oder Dioxan erfolgen.

Ein anderes besonders bevorzugtes Verfahren ist die Polyester- und Polyetherherstellung aus den elektrochromen Monomeren, die zwei primäre Halogen-Gruppen haben. Die Reaktion zwischen diesen Monomeren und beliebigen Dicarbonsäure Metallsalze, z. B. Adipinsäure Natriumsalz, oder beliebigen Metallsalzen der Bisphenole, z. B. 4,4'-Isopropylidenediphenol Dikaliumsalz, läuft in aprotischen wasserfreien Lösemitteln, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, Hexamethylphosphorsäuretriamid, 1,3-Dimethyltetrahydro-2(1H)-pyrimidinon, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 30 bis 130°C, vorzugsweise bei 40 bis 80°C, und unter Luft- und Wasserausschluß. Die Isolierung kann durch Ausfällen mit geeigneten Mitteln, z. B. Wasser, Methanol oder Dioxan erfolgen.

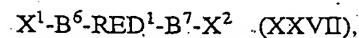
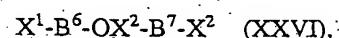
Ein weiteres bevorzugtes Verfahren ist die Polyaddition zu Polyurethanen, Polyharnstoffen, Polyammonium-Verbindungen aus den RED₁ und/oder OX₂ enthaltenden Monomeren, die in ihrer Struktur auch mindestens zwei entsprechende reaktionsfähige Gruppen haben, wie Halogen, -OH, -N=C=O, -NH₂, oder das tertiäre Stickstoffatom, das drei gleiche oder verschiedene (C₁-C₁₂)-Alkyl-, (C₇-C₁₅)-Aralkyl-, (C₆-C₁₀)-Aryl-Substituenten trägt oder ein Glied des 4- bis 7-atomaren Ringes ist, der auch weitere Heteroatome enthalten darf.

Besonders bevorzugtes Verfahren ist die Polyurethanherstellung aus den elektrochromen Monomeren, die zwei primäre oder sekundäre OH-Gruppen haben. Die Reaktion zwischen diesen Monomeren und beliebigen aliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten, z. B. Hexamethylendiisocyanat oder 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat), läuft ohne zusätzliches Lösungsmittel oder in geeigneten Lösungsmitteln, z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder Xylol, Ethern wie Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton und Cyclohexanon, und/oder Dimethylformamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, 1,2-Propylenkarbonat ohne den Katalysator oder in Gegenwart eines Katalysators, z. B. Zinn(II)octoat (®Desmopavid 10) oder Dibutylzinnidaurat (®Desmopavid 7), bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 30 bis 150°C, vorzugsweise bei 60 bis 130°C, unter Wasser- und Luftausschluß.

Ein anderes besonders bevorzugtes Verfahren ist die Herstellung von Polyammonium-Verbindungen aus den elektrochromen Monomeren, die zwei primäre Halogen-Gruppen haben. Die Reaktion zwischen diesen Monomeren und beliebigen aliphatischen oder aromatischen Verbindungen, die zwei tertiären Stickstoffatome haben, die drei gleiche oder verschiedene (C₁-C₁₂)-Alkyl-, (C₇-C₁₅)-Aralkyl-, (C₆-C₁₀)-Aryl-Substituenten tragen oder die Glieder der 4- bis 7-atomaren Ringe sind, die auch weitere Heteroatome enthalten dürfen, z. B. N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin oder 4,4'-Bipyridil, läuft in geeigneten Lösungsmitteln, wie z. B. Aceton, Cyclohexanon, Dimethylformamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, Acetonitril, Propionitril, 3-Methoxypropionitril, Hydroxypropionitril, Glutaronitril, Nitromethan, 1,2-Ethandiol, Diethenglykol; bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 50 bis 190°C, vorzugsweise bei 70 bis 150°C, unter Wasser- und Luftausschluß.

Bei der Herstellung der Polymeren der Formeln (I) bis (VIII) kann man auch die Kombination der oben genannten Verfahren benutzen, z. B. die Synthese des Polyesterprepolymers, das OH-Endgruppen trägt, mit der nachfolgenden Kettenverlängerung mit Diisocyanaten.

Unter dem Begriff "Monomere" sind solche Substanzen gemeint, die durch oben genannte Polymerisationsverfahren in ein lösliches Polymer überführt werden können und den Formeln XXVI-XXVIII entsprechen:



worin

OX² für einen reversibel elektrochemisch reduzierbaren Substituenten steht, und

RED¹ für einen reversibel elektrochemisch oxidierbaren Substituenten steht,

B⁶, B⁷, B⁸ die Brückenglieder sind,

X¹ und X² jeweils für eine zur Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition befähigte Gruppen stehen.

Bevorzugt sind die Monomere, die den Formeln XXVI-XXVIII entsprechen,

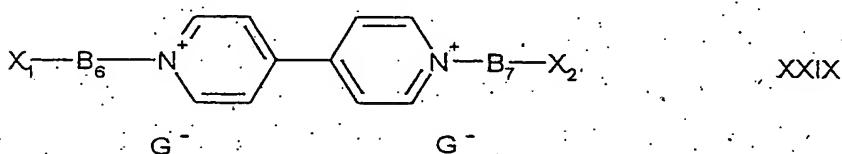
worin

OX^2 für einen Rest der Formeln IX–XVIII und
 RED^1 für einen Rest der Formeln XIX–XXV steht,
wobei

auf den Plätzen von B^3 und B^4 die Brückenglieder B^6 , B^7 und B^8 stehen;
 X^1 und X^2 für Halogen, -OH, -O⁻, -COOH, -COO-(C₁-C₄)-Alkyl, -O-C(=O)-(C₁-C₄)-Alkyl, -COO⁻, -NH₂, -NH-(C₁-C₄)-Alkyl, -N=C=O, oder das tertiäre Stickstoffatom, das drei gleiche oder verschiedene (C₁-C₁₂)-Alkyl-, (C₇-C₁₅)-Aralkyl-, (C₆-C₁₀)-Aryl-Substituenten trägt oder ein Glied des 4- bis 7-atomären Ringes ist, der auch weitere Heteroatome enthalten darf oder

X^1 oder X^2 für eine C=C-Doppelbindung, eine -O-C(=O)-CH=CH₂ oder -O-C(=O)-C(CH₃)=CH₂-Gruppe stehen.

Besonders bevorzugt sind die Monomere, die der Formel XXIX entsprechen



in der

$B^6 = B^7 = -(CH_2)_n-$,

$X^1 = X^2 = -OH$,

$n = 2-11$;

G- Halogenid, Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Cyano-triphenylborat, Perchlorat, Dodecylsulfonat, Hexadecylsulfonat, Toluolsulfonat, Butylbenzolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Hexafluorophosphat, 7,8- oder 7,9-Dicarbanido-undecaborat (1-) ist.

Diese Monomere stellt man bei der direkten Quartierung des 4,4'-Bipyridins mit ω -Halogen-1-alkanol, bevorzugt mit ω -Brom-1-alkanol, in einem aprotischen Lösungsmittel, bevorzugt sind N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 120 bis 200°C, vorzugsweise bei 150 bis 180°C, mit dem nachträglichen Ionenaustausch her, der durch Ausfallen in Alkohol oder durch Extraktion aus Wasser mit einem organischen Lösungsmittel, wie Toluol oder Methylchlorid, erfolgt.

Besonders bevorzugt sind auch die Monomere, die der Formel XXIX entsprechen,

in der

$B^6 = B^1 = o, m$ oder p -CH₂-C₆H₄-CH₂-

$X^1 = X^2 = \text{Halogen}$, vorzugsweise -Cl,

G- Halogenid, Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Cyano-triphenylborat, Perchlorat, Hexafluorophosphat, 7,8- oder 7,9-Dicarba-nido-undecaborat (1-) ist.

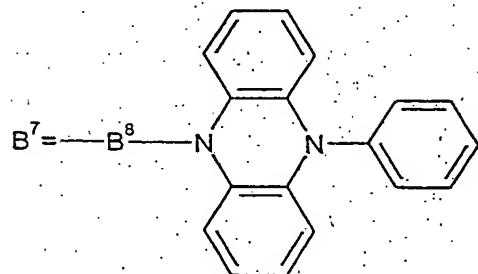
Diese Monomere stellt man bei der direkten Quartierung des 4,4'-Bipyridins mit dem Überschuß α,α' -Halogen-o,m oder p-Xylool, bevorzugt mit α,α' -Chlor-m oder p-Xylool, in einem aprotischen Lösungsmittel, bevorzugt sind Acetonitril, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, besonders bevorzugt ist Acetonitril, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 40 bis 150°C, vorzugsweise bei 70 bis 100°C, mit dem nachträglichen Ionenaustausch her, der durch Ausfallen in Alkohol, vorzugsweise in Methanol, Ethanol oder Propanol erfolgt.

Besonders bevorzugt sind auch die Monomere, die der Formel XXIX entsprechen,

in der

$B^6 = o, m, p$ -C₆H₄-CH₂- oder ein Gemisch der Isomeren;

$X^1 = -CH=CH_2$,



X^2 fehlt

und

$B^8 = -(CH_2)_n-$,

$n = 2-18$ oder

$B^8 = o, m$ oder p -CH₂-C₆H₄-CH₂-

G- Halogenid, Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Cyano-triphenylborat, Perchlorat, Hexafluorophosphat, 7,8- oder 7,9-Dicarba-nido-undecaborat (1-) ist.

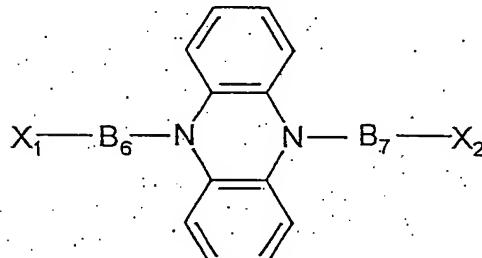
Die Herstellung dieser Monomere erfolgt auf folgende Weise. Durch die Umsetzung des Phenazins mit Phenyllithium und nachträglich mit α,ω -Dihalogenalkan oder mit α,α' -Halogen-Xylool bekommt man (ω -Halogenalkyl) oder (α -Halogenxylyl)-10-Phenyl-5,10-dihydrophenazin. Die Reaktion läuft in wasserfreien Ethern, wie Diethylether, THF, 1,2-Di-

DE 198 01 638 A 1

meth- und 1,2-Diethoxyethan, bevorzugt in THF, bei den Temperaturen zwischen -10° und 40°C, vorzugsweise bei 0° bis 30°C unter Argonatmosphäre. Die Quarternierung des 4,4'-Bipyridins mit diesen Produkten in Acetonitril bei 70°C bringt 1-[ω -(10-Phenyl-5,10-dihydro-5-phenazyl)-alkyl]-4-(4'-pyridyl)-pyridinium halogenid oder 1-[α' -(10-Phenyl-5,10-dihydro-5-phenazyl)-oxyethyl]-4-(4'-pyridyl)-pyridinium halogenid. Diese Substanzen setzt man letztendlich in N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, besonders bevorzugt in N-Methyl-2-Pyrrolidon, bei 50 bis 120°C vorzugsweise bei 60° bis 80°C unter Argonatmosphäre mit Vinylbenzylhalogenid, bevorzugt mit Vinylbenzylchlorid und Vinylbenzylbromid um.

Besonders bevorzugt sind die Monomere, die der Formel XXX entsprechen

10



XXX

20

in der

$$B^6 = B^7 = -(CH_2)_n-$$

n = 2-18,

25

$$B^6 = B^7 = -(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$$

o, m oder p-CH₂-C₆H₄-CH₂,

X¹ = X² = Halogen, vorzugsweise -Cl und -Br ist.

Die Herstellung erfolgt durch die Reaktion des Phenazins mit Natrium in den wasserfreien Ethern, wie 1,2-Dimeth- und 1,2-Diethoxyethan, Diethenglikoldimethylether, bei den Temperaturen zwischen 40° und 140°C, vorzugsweise bei 70° bis 130°C unter Argonatmosphäre und der nachfolgenden Umsetzung mit einem 2 bis 5-maligen Überschuß eines entsprechenden Dihalogenides bei den Temperaturen zwischen 10° und 100°C, vorzugsweise bei 20° bis 70°C.

Besonders bevorzugt sind auch die Monomere, die der Formel XXX entsprechen;

in der

$$B^6 = B^7 = -(CH_2)_n-$$

35

n = 2-18,

$$B^6 = B^7 = -(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$$

o, m oder p-CH₂-C₆H₄-CH₂,

X¹ = X² = -O-C(=O)-(C₁-C₄)-Alkyl, -O-C(=O)-CH=CH₂, oder -O-C(=O)-C(CH₃)=CH₂ ist.

Die Herstellung erfolgt durch die Umsetzung der oben genannten Monomeren-Dihalogeniden mit den Natrium- oder Kaliumsalzen der entsprechenden Säuren in einem wasserfreien aprotischen Lösungsmittel, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methyl-2-pyrrolidon, 1,3-Dimethyltetrahydro-2(1H)-pyrimidinon, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 30 bis 130°C, vorzugsweise bei 40 bis 80°C, und unter Luft- und Wasser- ausschluß.

Besonders bevorzugt sind auch die Monomere, die der Formel XXX entsprechen,

45

in der

$$B^6 = (CH_2)_n-$$

n = 2-18,

$$B^1 = -Ph,$$

50

X¹ = -O-C(=O)-CH=CH₂, -O-C(=O)-C(CH₃)=CH₂ ist und

X² fehlt.

Diese Monomere stellt man durch die Reaktion zwischen den oben genannten (ω -Halogenalkyl)-10-Phenyl-5,10-dihydrophenazin und den Natrium- oder Kaliumsalzen der entsprechenden Säuren in einem wasserfreien aprotischen Lösungsmittel, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, 1,3-Dimethyltetrahydro-2(1H)-pyrimidinon, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 30 bis 130°C, vorzugsweise bei 40 bis 80°C, und unter Luft- und Wasserausschluß her.

Besonders bevorzugt sind auch die Monomere, die der Formel XXX entsprechen,

in der

$$B^6 = B^7 = -(CH_2)_n-$$

n = 3-11,

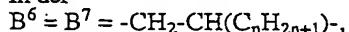
60

X¹ = X² = -OH ist.

Diese Monomere wurden auf folgende Weise synthetisiert. Durch die Reaktion des Phenazins mit Natrium in den wasserfreien Ethern, wie 1,2-Dimeth- und 1,2-Diethoxyethan, Diethenglikoldimethylether, bei den Temperaturen zwischen 40° und 140°C, vorzugsweise bei 70° bis 130°C unter Argonatmosphäre und der nachfolgenden Umsetzung mit 1-Bromo- ω -Tetrahydropyranloxyalkanen bei den Temperaturen zwischen 10° und 100°C, vorzugsweise bei 20° bis 70°C stellt man 5,10-Bis(ω -Tetrahydropyranloxy-n-alkyl)-5,10-dihydrophenazine her. Die Abspaltung der Tetrahydropyranloxygruppe erfolgt durch die Bearbeitung mit Salzsäure, Benzol- und Toluolschwefelsäure in einem Lösungsmittel, wie Methanol, THF, Dioxan, und in den Mischungen dieser Lösungsmitteln mit Wasser bei 10° bis 30°C unter Argonatmosphäre. Den Homolog mit n = 3 stellt man auch her, wenn man anstatt des 5,10-Bis(ω -Tetrahydropyranloxy-n-alkyl)-

5,10-dihydrophenazins direkt Trimethylenoxid einsetzt.

Analog – durch direkte Umsetzung Dinatriumdihydrophenazins mit α -Oxiranen – stellt man die anderen besonders bevorzugten Monomere her, die der Formel XXX entsprechen, in der



$$n = 1-18,$$

$$X^1 = X^2 = -OH \text{ ist.}$$

Das erfindungsgemäße elektrochrome System kann ein Lösungsmittel enthalten, vorzugsweise ein dipolar aprotisches Lösemittel.

Geeignete Lösungsmittel sind alle unter den gewählten Spannungen redox-inerten Lösungsmittel, die keine Elektrophile oder Nukleophile abspalten können oder selber als ausreichend starke Elektrophile oder Nukleophile reagieren und so mit den farbigen Radikalionen reagieren könnten. Beispiele sind Propylencarbonat, γ -Butyrolacton, Acetonitril, Propionitril, Glutaronitril, Methylglutarnitril; 3,3'-Oxydipropionitril, Hydroxypropionitril, Dimethylformamid, N-Methyl-pyrrolidon, Sulfolan, 3-Methylsulfolan oder Mischungen davon. Bevorzugt sind Propylencarbonat und Mischungen davon mit Glutaronitril oder 3-Methylsulfolan.

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Polymeren in mindestens einem dipolar aprotischen Lösemittel löslich, insbesondere bei Raumtemperatur löslich

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Polymeren in dem im elektrochromen System enthaltenen Lösemittel gelöst.

Das erfindungsgemäße elektrochrome System kann mindestens ein inertes Leitsalz enthalten.

Als inerte Leitsalze sind Lithium-, Natrium- und Tetraalkylammoniumsalze geeignet, insbesondere letztere. Die Alkylgruppen können 1 bis 18 C-Atome aufweisen und gleich oder verschieden sein. Bevorzugt sind Tetrabutylammoniumsalze. Als Anionen zu diesen Salzen, aber auch als Anionen G in den Formeln (IX)–(XV) kommen alle redox-inerten, farblosen Anionen in Frage.

Beispiele sind Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Cyano-triphenylborat, Tetramethoxyborat, Tetraphenoxyborat, Perchlorat, Chlorid, Nitrat, Sulfat, Phosphat, Methansulfonat, Ethansulfonat, Tetradecansulfonat, Pentadecansulfonat, Trifluormethansulfonat, Pefluorbutansulfonat, Perfluoroctansulfonat, Benzo[sulfonat], Chlorbenzolsulfonat, Toluolsulfonat, Butylbenzolsulfonat, tert. Butylbenzolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Naphthalinsulfonat, Biphenylsulfonat, Benzoldisulfonat, Naphthalindisulfonat, Biphenyldisulfonat, Nitrobenzolsulfonat, Dichlorbenzolsulfonat, Trifluormethylbenzolsulfonat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroarsénat, Hexafluorosilicat, 7,8- or 7,9-Dicarba-nido-undecaborat(1-) or (2-), die gegebenenfalls an den B- und/oder C-Atomen durch eine oder zwei Methyl-, Ethyl-, Butyl- or Phenyl-Gruppen substituiert sind, Dodecahydro-dicarbadodecarborat(2-) oder B-Methyl-C-phenyl-dodecahydodicarbadodecarborat(1-). Bei mehrwertigen Anionen steht G für ein Äquivalent dieses Anions, z. B. für $1/2 SiF_6$.

Bevorzugte Anionen sind Tetrafluoroborat, Pentadecansulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Cyanotriphenylborat, 7,8-Dicarba-nido-undecaborat(1-).

Die Leitsalze werden vorzugsweise im Bereich 0 bis 1 molar eingesetzt.

Als weitere Zusätze kann das elektrochrome System Verdicker enthalten zur Steuerung der Viskosität. Das kann Bedeutung haben zur Vermeidung von Segregation, d. h. der Bildung von streifiger oder fleckiger Farbbildung bei längerem Betrieb einer das erfindungsgemäße elektrochrome System enthaltenden elektrochromen Vorrichtung im eingeschalteten Zustand und zur Steuerung der Ausbleichgeschwindigkeit nach Abschalten des Stroms.

Als Verdicker eignen sich alle für diese Zwecke üblichen Verbindungen, z. B. Polyacrylat, Polymethacrylat (Luctite L[®]), Polycarbonat und Polyurethan.

Als weitere Zusätze für das elektrochrome System kommen uV-Absorber zur Verbesserung der Lichtechtheit in Frage. Beispiele sind Uvinul[®] 3000 (2,4-Dihydroxybenzophenon, BASF), SANDUVOR[®] 3035 (2-Hydroxy-4-n-octyloxybenzophenon, Clariant), Tinuvin[®] 571 (2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methylphenol, Ciba), Cyasorb 24[®] (2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon, American Cyanamid Company), UVINUL[®] 3035 (Ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, BASF); Uvinul[®] 3039 (2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, BASF), UVINUL[®] 3088 (2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, BASF), UVINUL[®] 3088 (2-Ethylhexyl-p-methoxycinnamat, BASF), CHIMASSORBORB[®] 90 (2-Hydroxy-2-methoxybenzophenon, Ciba).

Die UV-Absorber werden im Bereich 0,01 bis 2 mol/l, vorzugsweise 0,04 bis 1 mol/l eingesetzt. Sie können auch als Mischungen eingesetzt werden, beispielsweise UVINUL[®] 3939 und CHIMASSORBORB[®] 90.

Das erfindungsgemäße elektrochrome System enthält die Substanzen der Formel (I), insbesondere der Formeln (II)–(VII) jeweils in einer Konzentration von mindestens 10^{-4} mol/l, vorzugsweise 0,001 mol/l. Es können auch Mischungen mehrerer elektrochromer Substanzen der Formel (I) eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße elektrochrome System ist bestens als Bestandteil einer elektrochromen Vorrichtung geeignet. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach elektrochrome Vorrichtungen, enthaltend das erfindungsgemäße elektrochrome System. Der Aufbau einer elektrochromen Vorrichtung, die z. B. als Fensterscheibe, Automobildach, Automobil-Rückspiegel oder Display ausgebildet sein kann, ist im Prinzip bekannt. Die erfindungsgemäße elektrochrome Vorrichtung besteht aus zwei einander zugewandten, lichtdurchlässigen Glas- oder Kunststoffscheiben, von denen gegebenenfalls eine verspiegelt ist und deren einander zugewandten Seiten elektrisch leitfähig beschichtet sind, z. B. mit Indium-Zinn-Oxid (ITO), zwischen denen sich das erfindungsgemäße elektrochrome System befindet. Als leitfähige Materialien sind auch geeignet: Antimon-dotiertes Zinnoxid, Fluordotiertes Zinnoxid, Antimon-dotiertes Zinkoxid, Aluminium-dotiertes Zinkoxid, Zinnoxid; auch leitfähige organische Polymere wie gegebenenfalls substituierte Polythienyle, Polypyrrole, Polyaniline, Polyacetylen. Im Falle daß eine der Scheiben verspiegelt ist, kann auch diese als leitfähige Schicht genutzt werden.

Die erfindungsgemäße elektrochrome Vorrichtung wird beispielsweise folgendermaßen gebaut. Dabei ist zwischen drei Grundtypen zu unterscheiden:

Typ 1: vollflächige elektrochrome Vorrichtung, beispielsweise für Fensterscheiben,

DE 198 01 638 A 1

Typ 2: elektrisch abblendbare verspiegelte Vorrichtungen, beispielsweise Autospiegel,

Typ 3: elektrochrome Anzeigenvorrichtungen, beispielsweise Segment- oder Matrixanzeigen.

Bei Typ 2 werden Glas- oder Kunststoffscheiben verwendet, die auf einer Seite vollflächig mit einer transparenten leitfähigen Schicht beschichtet sind.

Bei Typ 2 werden Scheiben wie bei Typ 1 verwendet. Zusätzlich ist eine der beiden Scheiben verspiegelt. Diese Verspiegelung kann auf der zweiten, nicht leitfähig beschichteten Seite einer der beiden Platten aufgebracht sein. Sie kann jedoch auch statt der erwähnten leitfähigen Beschichtungen auf eine der beiden Platten aufgebracht sein und somit die Funktion der leitfähigen Schicht und der Verspiegelung gleichzeitig erfüllen. Zur Verspiegelung können Silber, Chrom, Aluminium, Palladium oder Rhodium oder auch Palladium auf Chrom oder Rhodium auf Chrom oder andere bekannte Materialien verwendet werden. Man erhält so eine reflektierende elektrochrome Vorrichtung.

Bei Typ 3 kann die Bauweise wie bei Typ 1 oder 2 gewählt werden. Man erhält so eine transmissive oder eine reflektierende elektrochrome Anzeigevorrichtung. In jedem Fall ist jedoch mindestens eine der beiden leitfähigen Schichten in elektrisch voneinander getrennte Segmente aufgeteilt, die einzeln kontaktiert sind. Es kann aber auch nur eine der beiden Platten leitfähig beschichtet und in Segmente aufgeteilt sein. Die Trennung der Segmente kann beispielsweise erfolgen durch mechanisches Entfernen der leitfähigen Schicht beispielsweise durch Ritzen, Kratzen, Schaben oder Fräsen oder auf chemischem Wege beispielsweise durchätzen mittels beispielsweise einer salzauren Lösung von FeCl_2 und SnCl_2 . Diese Entfernung der leitfähigen Schicht kann über Masken, z. B. solchen aus Photolack, örtlich gesteuert werden. Es können aber auch die elektrisch getrennten Segmente durch gezieltes, z. B. mittels Masken, Aufbringen, z. B. Sputtern oder Drucken, der leitfähigen Schicht hergestellt werden. Die Kontaktierung der Segmente erfolgt beispielsweise mittels feiner Streifen aus leitfähigem Material, womit das Segment mit einem Kontakt am Rande der elektrochromen Vorrichtung elektrisch leitend verbunden ist. Diese feinen Kontaktstreifen können entweder aus dem gleichen Material bestehen wie die leitfähige Schicht selbst und beispielsweise bei deren Aufteilung in Segmente wie oben beschrieben mit hergestellt werden. Sie können aber auch z. B. zur Verbesserung der Leitfähigkeit aus anderem Material wie feinen metallischen Leitern, beispielsweise aus Kupfer oder Silber, bestehen. Auch eine Kombination aus metallischem Material und dem Material der leitfähigen Beschichtung ist möglich. Diese metallischen Leiter können beispielsweise entweder in feiner Drahtform aufgebracht, z. B. aufgeklebt, werden oder aber aufgedruckt werden. Alle diese eben beschriebenen Techniken sind im allgemeinen aus der Herstellung von Flüssigkristalldisplays (LCD) bekannt.

Die Anzeigen können im Durchlicht oder auch reflektiv über eine Verspiegelung betrachtet werden.

Die beiden Platten werden mit den einander zugewandten leitfähig beschichteten und in Segmente aufgeteilten Seiten, getrennt durch beispielsweise einen Dichtungsring aufeinandergelegt und am Rand miteinander verklebt. Der Dichtungsring kann beispielsweise aus Kunststoff oder Dünenglas oder einem anderen gegenüber der elektrochromen Flüssigkeit inertem Material bestehen. Der Abstand zwischen den Platten kann aber auch hergestellt werden mittels anderer Abstandshalter, beispielsweise kleiner Kunststoff- oder Glaskügelchen oder bestimmter Sandfraktionen, wobei dann diese Abstandhalter zusammen mit einem Kleber aufgetragen werden und dann gemeinsam den Dichtungsring bilden. Der Dichtungsring enthält eine oder zwei Aussparungen, die zum Befüllen der elektrochromen Vorrichtung dienen. Der Abstand zwischen den beiden Platten liegt zwischen 0,005 und 2 mm, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 mm. Bei großflächigen Anzeigevorrichtungen, insbesondere solchen aus Kunststoff kann es vorteilhaft sein, mittels Abstandshaltern, beispielsweise Kunststoffkügelchen gleichen Durchmessers, die über die Fläche der Anzeigenvorrichtung verteilt sind, den Abstand der Platten konstant zu halten.

Diese Anzeigevorrichtung wird mit dem elektrochromen System befüllt über die Öffnung im Dichtungsring, wobei stets unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß gearbeitet werden muß. Das Befüllen kann beispielsweise mittels feiner Kanülen oder aber über die Vakuumbefülltechnik erfolgen, bei der die Vorrichtung und die Flüssigkeit, eingefüllt in eine flache Schale, in einen evakuierbaren Behälter eingebracht werden. Dieser wird evakuiert. Dann wird die Anzeigevorrichtung, die nur eine Befüllöffnung enthält, mit dieser Öffnung in die Flüssigkeit getaucht. Beim Entfernen des Vakuums wird nun die Flüssigkeit in die Anzeigevorrichtung gedrückt.

Anschließend werden die Befüllöffnungen dicht verschlossen und verklebt.

Man kann jedoch auch so vorgehen, daß das elektrochrome System beispielsweise als Lösung oder Schmelze auf die leitfähig beschichtete Platte aufgetragen wird, beispielsweise mit einer Rakel oder durch Spincoaten. Dann wird gegebenenfalls das Lösungsmittel teilweise oder ganz entfernt. Nun wird die zweite Platte oder Folie mit ihrer leitfähigen Seite auf das elektrochrome System aufgepreßt und der Stand in geeigneter Weise verklebt. Es kann aber auch auf das elektrochrome System eine leitfähige, beispielsweise metallische Beschichtung aufgedampft, aufgesputtert oder mittels beispielsweise einer Dispersion aufgetragen werden. Beispiele sind Aluminium oder leitfähige Polymere, beispielsweise auf Basis Polythiophen.

Gegebenenfalls muß auch hier der Rand beispielsweise mit einem Kleber oder einem Harz versiegelt werden.

Alle diese Arbeitsgänge müssen unter Inertgas, z. B. N_2 oder Ar, sowie unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt werden.

Spezielle Ausführungsformen der obengenannten Typen 1 bis 3 können beispielsweise die folgenden sein, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind:

Typ 1: aus dem Bereich Lichtschutz/Lichtfilter: Fensterscheiben für z. B. Gebäude, Straßenfahrzeuge, Flugzeuge, Eisenbahnen, Schiffe, Dachverglasungen, Autosonnendächer, Verglasung von Gewächshäusern und Wintergärten, Lichtfilter beliebiger Art.

Aus dem Bereich Sicherheit/Geheimhaltung: Trennscheiben für z. B. Raumteiler in z. B. Büros, Straßenfahrzeugen, Flugzeugen, Eisenbahnen, Sichtschutzscheiben an z. B. Bankschaltern, Türverglasungen, Scheiben für z. B. Motorräder und Pilotenhelme.

Aus dem Bereich Design: Verglasung von Backöfen, Mikrowellengeräten, anderen Haushaltsgeräten, Möbeln.

Typ 2: Spiegel jeglicher Art, z. B. für Straßenfahrzeuge, Eisenbahnen, insbesondere plane, sphärische, asphärische Spiegel und Kombinationen daraus, z. B. sphärisch/-asphärisch, Spiegelverglasung in Möbeln.

Typ 3: Anzeigevorrichtungen jeglicher Art, z. B. Segment- oder Matrixanzeigen, z. B. für Uhren, Computer, Elektro-

geräte, Elektronikgeräte wie Radios, Verstärker, Fernseher, CD-Player etc., Zielanzeige in Bussen und Zügen, Abfahrts- oder Abfluganzeigen in Bahnhöfen und Flughäfen, Flachbildschirme, alle Anwendungen, die unter Typ 1 und 2 genannt sind, die mindestens eine schaltbare, statische oder variable Anzeigevorrichtung enthalten, z. B. Trennscheiben, die Anzeigen wie z. B. "Bitte nicht stören", "Schalter nicht besetzt" enthalten, z. B. Auto-Spiegel, die Anzeigen beliebiger Art enthalten, z. B. Anzeige der Temperatur, Störungen im Fahrzeug (z. B. Ölttemperatur, offene Türen), Zeit, Himmelsrichtung.

Die erfindungsgemäße selbstlöschende einzellige elektrochrome Vorrichtung kann zusätzlich zu den oben beschriebenen elektrochromen Polymeren der Formeln (I), insbesondere den Formeln (II)–(VIII) auch andere enthalten, wie sie beispielsweise in US-A-4 902 108, Topics in Current Chemistry, Vol. 92, S. 1–44 (1980) und Angew. Chem. 90, 927 (1978) beschrieben sind. Andere geeignete elektrochrome Mischkomponenten sind beispielsweise Tetrazoliumsalze oder Komplexe oder Salze von Metallionen, z. B. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{0/1+}$. Eine Zumischung solcher Redoxsysteme kann beispielsweise vorteilhaft sein, um bei der Erfindungsgemäßen elektrochromen Vorrichtung den Farbton, z. B. des Displays, im eingeschalteten Zustand zu korrigieren oder zu intensivieren.

Mit den erfindungsgemäßen Polymeren lassen sich Lösungen hoher Farbdichte herstellen, die zur Erzeugung dünner Displayschichten von Vorteil sind. Diese Lösungen ermöglichen weiterhin den Bau von elektrochromen Systemen, die auslaufsicher sind und sich dennoch problemlos füllen lassen.

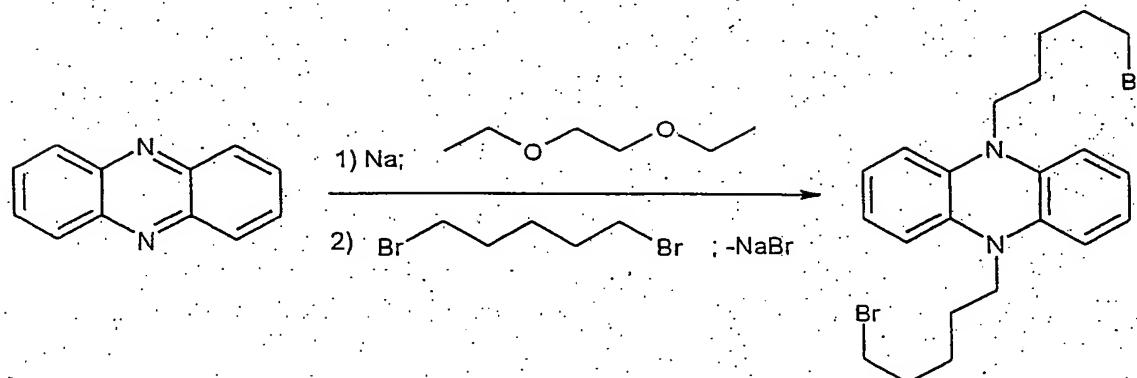
Die Systeme der vorliegenden Erfindung entmischen sich auch bei großen Abmessungen der Vorrichtungen bei andauerndem Betrieb im Schwefelgebiet (z. B. Konvektion) nicht. Weiterhin haben die erfindungsgemäßen elektrochromen Polymere den Vorteil, daß sie sich einfach herstellen lassen.

Die Erfindung der vorliegenden Anmeldung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Synthese der Monomeren

1.1. 5,10-Bis(5-Brom-n-pentyl)-5,10 dihydrophenazin



20 g (0,11 mol) Phenazin werden in 400 ml wasserfreiem 1,2-Diethoxyethan bei 80°C unter Argonatmosphäre gelöst. 7,4 g Natrium werden zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 120°C mit Rückfluß 24 h intensiv gerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der gebildeten 5,10-Dinatrium-5,10-dihydrophenazin-Suspension wird schnell eine Lösung von 69 g (0,3 mol) 60 in 100 ml 1,2-Diethoxyethan gegossen. Nach 30 min Rühren wird die Reaktionsmischung von dem Niederschlag durch Filtration befreit. Wasserfreies 1,2-Diethoxyethan wird vollständig mit einem Rotationsverdampfer abdestilliert und für die weiteren Synthesen benutzt. Das Produkt wird chromatographisch gereinigt (Kieselgelsäule; Cyclohexan/Dioxan = 9/1) und aus 50 ml n-Butanol umkristallisiert. Die Ausbeute der leichtgelben Kristalle beträgt 11,7 g.

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{N}_2$ (480,3)

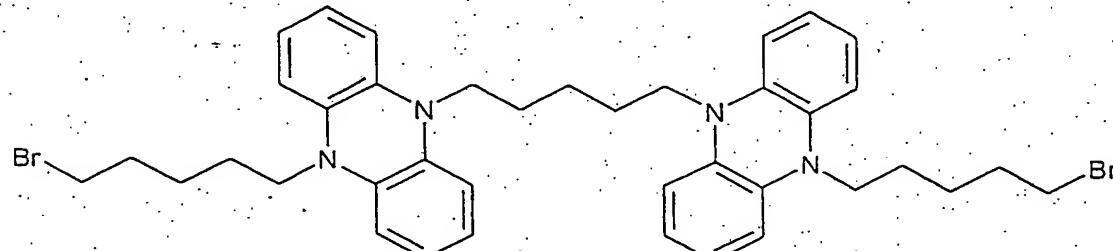
Berechnet:

C 55,02; H 5,88; Br 33,27; N 5,83.

Gefunden:

C 55,10; H 5,85; Br 32,70; N 5,80.

1.1a. Als Nebenprodukt dieser Reaktion entsteht 1,5-Di[5-(5-brompentyl)-5,10-dihydro-10-phenazyl]-pentan



das chromatographisch von dem Hauptprodukt abgetrennt wird. Die Ausbeute beträgt 3,5 g.

Elementaranalyse: C₃₉H₄₆Br₂N₄ (730,64)

Berechnet:

C 64,11; H 6,35; Br 21,87; N 7,67.

Gefunden:

C 64,60; H 6,40; Br 21,20; N 7,70.

Analog werden hergestellt:

1.2. 5,10-Bis[2(2-Chlorethoxy)-ethyl]-5,10 dihydrophe nazin

F.p. = 105°C

10 Elementaranalyse: C₂₀H₂₄Cl₂N₂O₂ (395,33)

Berechnet:

C 60,76; H 6,12; Cl 17,94; N 7,09;

Gefunden:

C 60,70; H 6,20; Cl 18,00; N 7,10;

15 1.3. 5,10-Bis[p(Chlormethyl)-henzyl]-5,10 dihydrophe nazin

F.p. = 180°C (mit Zersetzung)

Elementaranalyse: C₂₈H₂₄Cl₂N₂ (459,42)

Berechnet:

C 73,20; H 5,27; Cl 15,43; N 6,10;

20 Gefunden:

C 72,90; H 5,60; Cl 15,40; N 5,90;

1.4. 5,10-Bis[m(Chlormethyl)-benzyl]-5,10 dihydrophe nazin

F.p. = 148–149°C

Elementaranalyse: C₂₈H₂₄Cl₂N₂ (459,42)

25 Berechnet:

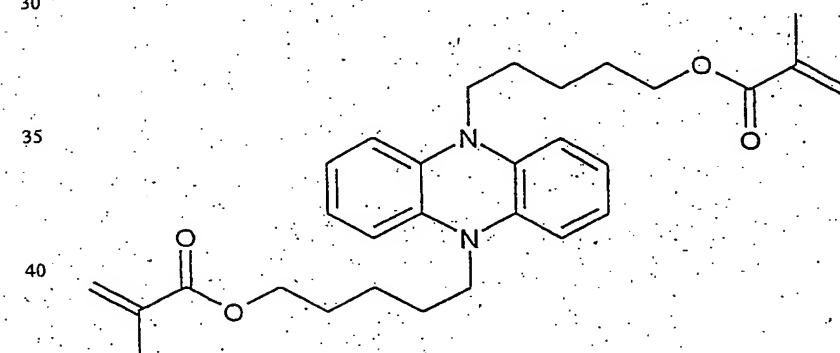
C 73,20; H 5,27; Cl 15,43; N 6,10;

Gefunden:

C 73,70; H 5,40; Cl 14,10; N 6,20.

1.5. 5,10-Bis-[5(Methacryloyloxy)-pentyl]-5,10-dihydrophenazin

30



45 7,41 g (0,0182 mol) Monomer 1:1 und 4,52 g (0,0364 mol) Kaliummethacrylat werden in 40 ml DMPU 2h bei 100°C in der Argonatmosphäre gerührt, in einen Scheidetrichter übertragen, mit Ether versetzt, mit Wasser mehrmals gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird Produkt chromatographisch gereinigt (Kieselgel-Säule; Cyclohexan/Dioxan = 9/1). Die Ausbeute der leichtgrünen Flüssigkeit beträgt 4,2 g.

Elementaranalyse: C₃₀H₃₈N₂O₄ (490,65)

50 Berechnet:

C 73,44; H 7,81; N 5,71;

Gefunden:

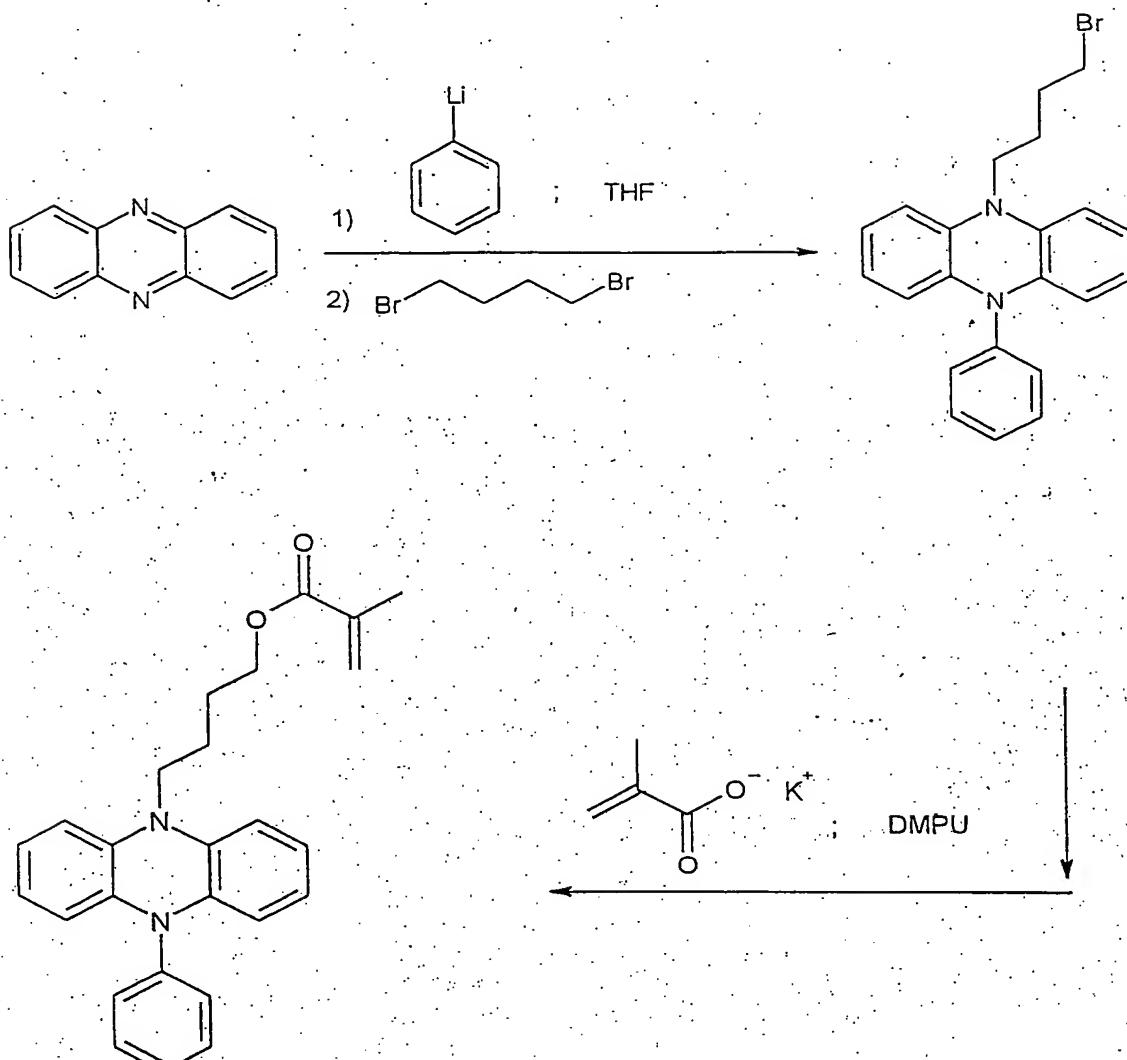
C 73,80; H 8,00; N 5,30;

55

60

65

1.6. 5-(4-Methacryloyloxybutyl)-10-Phenyl-5,10 dihydrophenazin



a) 29,9 g Phenazin werden unter Argonatmosphäre in 195 ml wasserfreiem THF suspendiert. 100 ml 20 gew.-%ige Phenyllithium-Lösung in Cyclohexan/Diethylether (7 : 3) werden in ca. 90 min zugetropft, wobei die Temperatur bei max. 35°C gehalten wird. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei Raumtemperatur nachgeführt. Bei 15°C werden in einer Portion 98,2 ml 1,4-Dibrombutan zugegeben. Nach 6 h bei Raumtemperatur wird die Mischung mit 600 ml Wasser versetzt und bis pH 7,0 angesäuert. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und in Vakuum eingeengt. Schließlich wird überschüssiges 1,4-Dibrombutan bei einem Druck von 17 mbar abdestilliert. Der Rückstand wird chromatographisch gereinigt (Kieselgel-Säule; Cyclohexan/ Dioxan = 9/1). Die Ausbeute der gelbgrünen Kristalle 5-(4-Brombutyl)-10-Phenyl-5,10 dihydrophenazin beträgt 23,6 g.
F.p. = 115°C

Elementaranalyse: C₂₂H₂₁BrN₂ (393,33)

Berechnet:

C 67,18; H 5,38; N 7,12;

Gefunden:

C 67,10; H 5,70; N 6,70;

b) 12,0 g (0,0305 mol) von diesem Produkt und 7,57 g (0,0610 mol) Kaliummethacrylat werden in 40 ml DMPU 2 h bei 100°C in der Argon-Atmosphäre gerührt und weiter analog 1.5 bearbeitet. Man erhält 6,4 g gelbgrüner Kristalle.

F.p. = 73°C

Elementaranalyse: C₂₆H₂₆N₂O₂ (398,51)

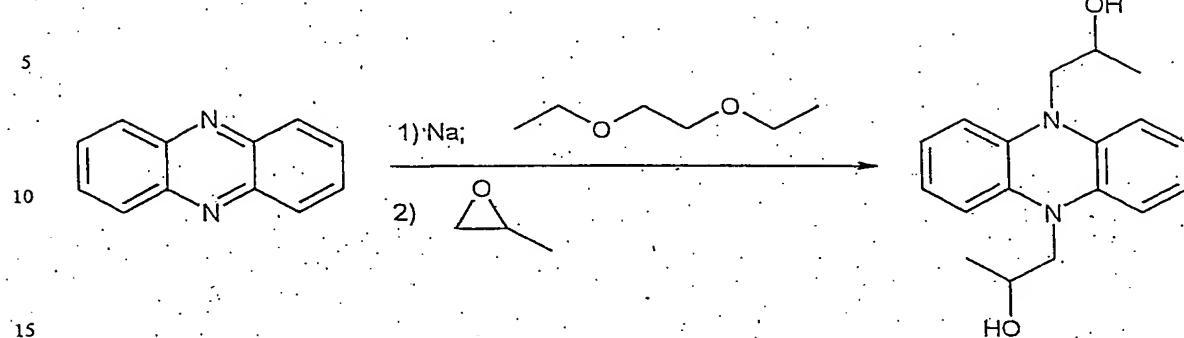
Berechnet:

C 78,36; H 6,58; N 7,03;

Gefunden:

C 78,70; H 16,60; N 7,00;

1.7. 5,10-Bis(2-Hydroxypropyl)-5,10 dihydrophe nazin



40 g (0,22 mol) Phenazin werden in 500 ml wasserfreies 1,2-Diethoxyethan bei 80°C unter Argon-Atmosphäre gelöst. 14 g Natrium werden zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 120°C mit Rückfluß 24 h intensiv gerührt und bis Raumtemperatur abgekühlt. Zu der ausgebildeten 5,10-Dinatrium-5,10-dihydrophenazin-Suspension wird eine Lösung von 39 g (0,66 mol) 1,2-Propylenoxid in 50 ml 1,2-Diethoxyethan gegossen. Nach 1 h Röhren bei Raumtemperatur und 2 h bei 50°C wird die Reaktionsmischung von dem Niederschlag durch Filtration befreit. Wasserfreies 1,2-Diethoxyethan wird vollständig mit einem Rotationsverdampfer abdestilliert und für die weitere Synthese benutzt. Der feste Rest wird zusammen mit abfiltriertem Niederschlag mit 500 ml Methanol versetzt und 30 min gerührt. Die Lösung wird danach am Rotationsverdampfer eingeengt, in einen Scheidetrichter übertragen, mit Chloroform versetzt, mit Wasser mehrmals gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Produkt chromatographisch gereinigt (Kieselgel-Säule; Cyclohexan/Dioxan = 1/1) und aus 150 ml einer Mischung Aceton/Wasser (2/1) umkristallisiert. Die Ausbeute der leichtgrünen Kristalle beträgt 22,5 g.

Fp. = 156°C

Elementaranalyse: C₁₈H₂₂N₂O₂ (298,39)

Berechnet:

C 72,46; H 7,43; N 9,39

Gefunden:

C 72,50; H 7,30; N 9,20

Analog werden hergestellt:

35 1.8 5,10-Bis(2-Hydroxyethyl)-5,10 dihydrophe nazin

Fp. = 179°C

Elementaranalyse: C₁₆H₁₈N₂O₂ (270,33)

Berechnet:

C 71,09; H 6,71; N 10,36

40 Gefunden:

C 71,00; H 6,50; N 10,10

1.9. 5,10-Bis(3-Hydroxypropyl)-5,10 dihydrophe nazin *

* enthält nach Angaben der Massenspektroskopie und Elementaranalyse ca. 30% von 5-(3-Hydroxypropyl)-10-[3-(3-Hydroxypropoxy)-propyl]-5,10 dihydrophe nazin.

45 Fp. = 158°C

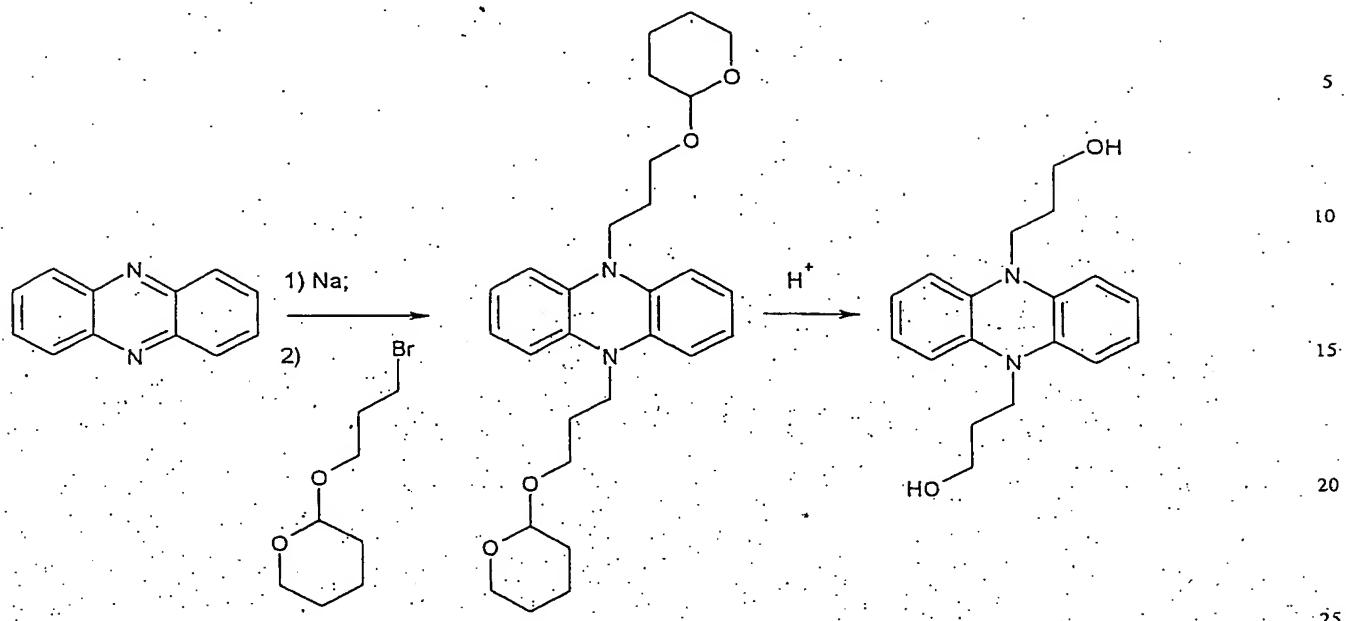
50

55

60

65

1.9a. 5,10-Bis(3-Hydroxypropyl)-5,10 dihydrophenazin



Dinatriumdihydrophenazin, das man analog 1.7 aus 20 g Phenazin und 7 g Natrium herstellt, wird mit 53 g 1-Brom-3-tetrahydropyranloxypropan umgesetzt. Die weitere Verarbeitung erfolgt analog 1.1. Man erhält 16,8 g farblose Kristalle von 5,10-Bis(3-Tetrahydropyranloxy-n-propyl)-5,10-dihydrophenazin

Fp. = 80°C

Elementaranalyse: C₂₈H₃₈N₂O₄ (466,63)

Berechnet:

C 72,07; H 8,21; N 6,00.

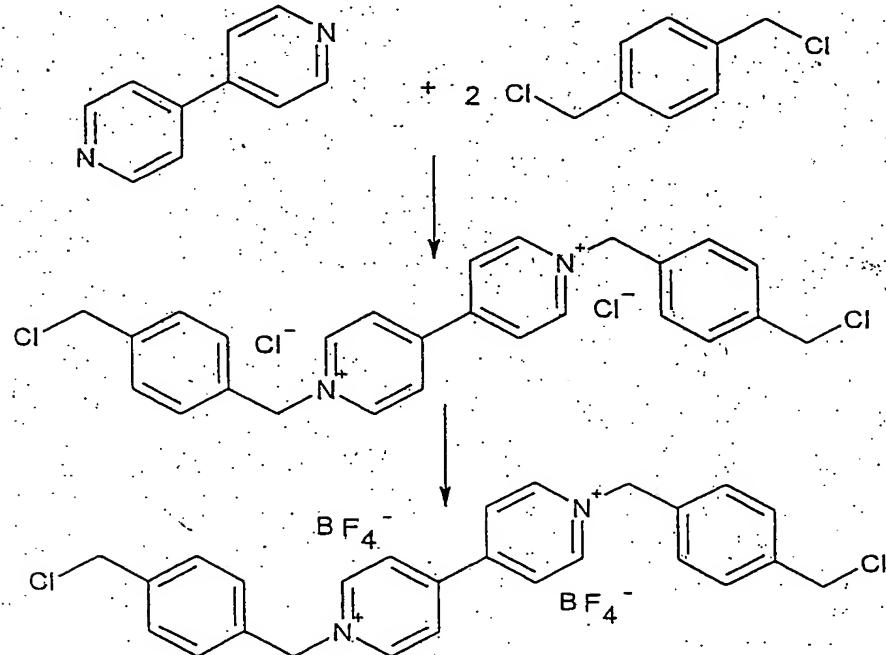
Gefunden:

C 72,20; H 8,20; N 5,90.

5 g von diesem Produkt werden in 36 ml einer Mischung aus 2N HCl und THF (1 : 10) bei Raumtemperatur 24 h gerüttelt. Die Reaktionsmischung wird mit NaHCO₃ neutralisiert, mit Chloroform versetzt, mit Wasser zweimal ausgewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die weitere Verarbeitung erfolgt analog 1.7. Die Ausbeute der leichtgrünen Kristalle beträgt 0,7 g.

Fp. = 154°C.

1.10. 1,1'-Di[p(Chlormethyl)-benzyl]-4,4'-bipyridinium difluoroborat



a) 34,3 g (0,22 mol) 4,4'-Dipyridyl und 106 g (0,66 mol) α,α' -Dichloro-p-xylo werden in 500 ml Acetonitril 4h bei 90°C unter Argon-Atmosphäre gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert und mit Acetonitril ausreichend gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 88; 1 g 1,1'-Di[p(Chlormethyl)-benzyl]-4,4'-bipyridinium dichlorid

b) 50,6 g von diesem Substanz werden in 200 ml Methanol gelöst. Eine konzentrierte Lösung von 131 g (0,4 mol) Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat in Methanol wird zugegeben. Nach einer Stunde wird weißer Niederschlag abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an Monomer 1.10 beträgt 40 g.

Elementaranalyse: $C_{26}H_{24}B_2Cl_2F_8N_2$ (609,01)

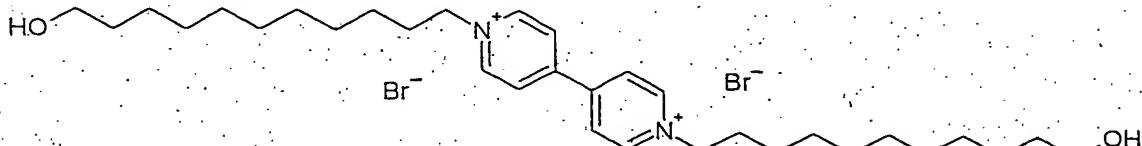
Berechnet:

C 51,28; H 3,97; N 4,60;

Gefunden:

C 50,40; H 4,20; N 4,70.

1.11. 1,1'-Di(11-Hydroxyundecyl)-4,4'-bipyridinium dibromid



wird analog 1.10a unter Verwendung von DMF anstelle von Acetonitril und bei 160°C in der 2h Reaktionszeit hergestellt,

Elementaranalyse: $C_{32}H_{54}Br_2N_2O_2$ (658,61)

Berechnet:

C 58,36; H 8,26; Br 24,26; N 4,25;

Gefunden:

C 58,20; H 8,20; Br 24,10; N 4,25.

Auf Basis des Produktes von 1.11 werden analog 1.10b die folgenden Monomere hergestellt:

1.12. 1,1'-Di(11-Hydroxyundecyl)-4,4'-bipyridinium difluoroborate

Elementaranalyse: $C_{32}H_{54}B_2F_8N_2O_2$ (672,4)

Berechnet:

C 57,16; H 8,09; N 4,17.

Gefunden:

C 58,20; H 8,50; N 4,20.

1.13. 1,1'-Di(11-Hydroxyundecyl)-4,4'-bipyridinium dizetraphenylborat

Elementaranalyse: $C_{80}H_{94}B_2N_2O_2$ (1137,28)

Berechnet:

C 84,49; H 8,33; N 2,46.

Gefunden:

C 84,50; H 8,50; N 2,50.

1.14. 1,1'-Di(11-Hydroxyundecyl)-4,4'-bipyridinium di(cyanotriphenylborat)

Elementaranalyse: $C_{70}H_{84}B_2N_2O_2$ (1035,1)

Berechnet:

C 81,23; H 8,18; N 5,41.

Gefunden:

C 80,70; H 8,20; N 5,20.

1.15. 1,1'-Di(11-Hydroxyundecyl)-4,4'-bipyridinium didodecylsulfonat

20 g (0,03 mol) des Monomers 1.9 und 19,8 g (0,072 mol) Natriumdodecylsulfonat werden beim Rühren unter Rückfluß in 150 ml einer Mischung aus Methanol/Wasser (1 : 2) gelöst. Diese Lösung wird zu einem Zweiphasensystem aus 600 ml Methylenechlorid und 200 ml Wasser zugegeben und 2 h mit Rückfluß intensiv gerührt. Nach dem Abkühlen wird die organische Schicht abgetrennt und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Den Rückstand wäscht man mit Aceton, trocknet im Vakuum bei Raumtemperatur und im Hochvakuum (10^{-3} mbar) 5 h bei 150°C. Die Ausbeute beträgt 20,6 g.

Elementaranalyse: $C_{56}H_{104}N_2O_8S_2$ (997,6)

Berechnet:

C 67,42; H 10,51; N 2,81.

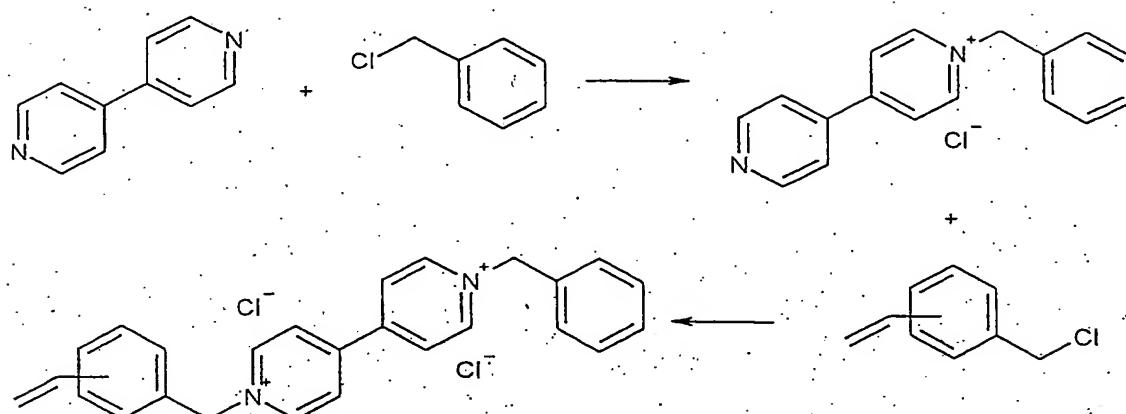
Gefunden:

C 65,80; H 10,50; N 2,50.

Analog wird

1.16. 1,1'-Di(11-Hydroxyundecyl)-4,4'-bipyridinium dihexadecylsulfonat hergestellt.

1.17. 1-(Vinyl-benzyl)-1'-benzyl-4,4'-bipyridinium dichlorid



a) 15,6 g 4,4'-Dipyridyl und 12,7 g Benzylchlorid werden in 300 ml Toluol mit Rückfluß 4 h gerührt. Der Niederschlag wird von der heißen Lösung abfiltriert, mit heißem Toluol reichlich gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an 1-Benzyl-4-(4'-pyridyl)-pyridiniumchlorid beträgt 25,2 g.

Elementaranalyse: C₁₇H₁₅N₂Cl (282,78)

Berechnet:

C 71,21; H 5,35; N 9,91; Cl 12,54.

Gefunden:

C 71,90; H 5,60; N 9,70; Cl 12,60.

b) 20 g (0,056 mol) dieses Produktes werden in 200 ml DMF bei 150°C gelöst, 10,3 g (0,067 mol) Vinylbenzylchlorid wird zugegeben, und die Reaktionsmischung wird 4 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf 100°C wird der Niederschlag abfiltriert, mit DMF und Toluol gewaschen und getrocknet. Das rosafarbige Produkt wird in Wasser mit Aktivkohle 15 min aufgerührt, von der Aktivkohle durch Filtration befreit und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Die Ausbeute an heiligelbem 1-(Vinyl-benzyl)-1'-benzyl-4,4'-bipyridinium dichlorid beträgt 15,3 g.

Auf der Basis von diesem Produkt werden analog 1.10b die folgenden Monomere hergestellt:

1.18. 1-(Vinyl-benzyl)-1'-benzyl-4,4'-bipyridinium difluoroborate

Elementaranalyse: C₂₆H₂₄B₂N₂F₈ (538,09)

Berechnet:

C 58,04; H 4,50; N 5,21.

Gefunden:

C 57,10; H 4,60; N 5,30.

1.19. 1-(Vinyl-benzyl)-1'-benzyl-4,4'-bipyridinium ditetraphenylborat.

20

25

30

35

40

45

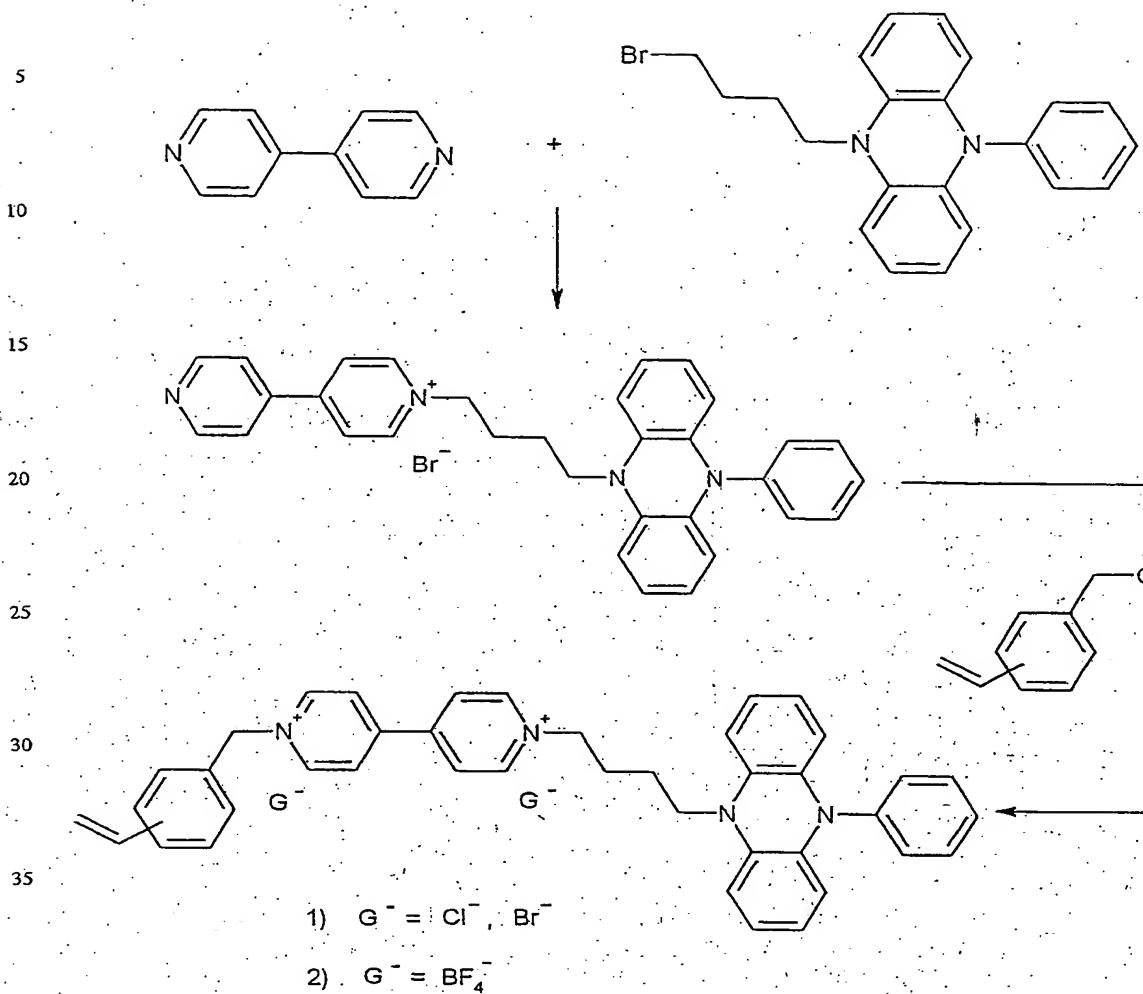
50

55

60

65

1.20. 1-(Vinyl-benzyl)-1'-[4-(10-phenyl-5,10-dihydro-5-phenazyl)-butyl]-4,4'-bipyridinium difluoroborat



a) 20,3 g 4,4'-Dipyridyl und 24,9 g 5-(4-Brombutyl)-10-Phenyl-5,10 dihydropyridazin (1.6.a) werden in 330 ml 24h bei 70°C unter Argon-Atmosphäre gerührt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und mit 150 ml Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 28,6 g 1-[4-(10-Phenyl-5,10-dihydro-5-phenazyl)-butyl]-4-(4'-pyridyl)-pyridiniumbromid.

Elementaranalyse: C₃₂H₂₀N₄Br (549.51).

Berechnet:

C 69.94; H 5.32; N 10.20; Br 14.54;

Gefunden:

C 69,60; H 5,50; N 10,00; Br 14,90.

b) 27 g dieses Produktes und 38 ml Vinylbenzylchlorid werden in 310 ml N-Methyl-2-pyrrolidon 15 h bei 70°C unter Argon-Atmosphäre gerührt. Nach dem Abkuhlen wird mit 600 ml Toluol verdünnt. Das ausgefallende Produkt wird abfiltriert, mit Toluol und Hexan gewaschen, im Vakuum getrocknet. Man erhält 21,2 g eines dunkelgrünen Produktes. 3,95 g davon werden in 100 ml Methanol gelöst und mit einer Methanol-Lösung von 18,2 g Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat versetzt. Das ausfallende hell-grüne Produkt wird abfiltriert, mit Methanol ausreichend gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1,35 g.

Elementaranalyse: C₄₁H₃₈B₂F₈N₄ (760,39)

Berechnet:

C 64,76; H 5,04; N 7,37;

Gefunden:

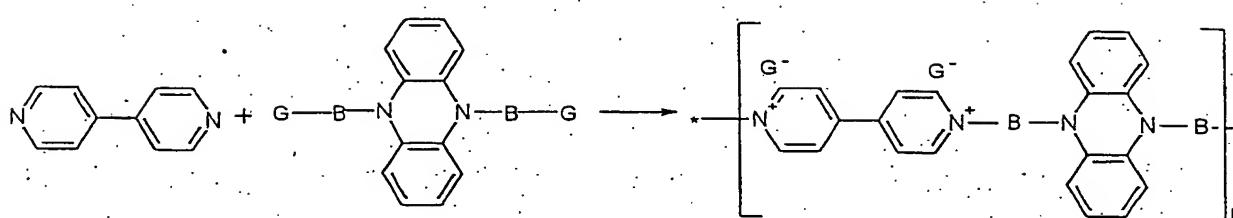
C 64,40; H 5,30; N 7,30.

Analog wird

1.21. 1-(Vinyl-benzyl)-1'-[4-(10-phenyl-5,10-dihydro-5-phenazyl)-butyl]-4,4'-bipyridinium ditetraphenylborat hergestellt.

Beispiel 2

Synthese der Polymeren

1) $G = Cl, Br; G^- = Cl^-, Br^-$ 2) $G^- = BF_4^-$

2.1. $B = -(CH_2)_5$; $G^- = BF_4^-$
 3,25 g (0,0208 mol) 4,4'-Bipyridin und 10 g (0,0208 mol) Monomer 1.1 werden in 30 ml Diethylenglykol bei 180°C unter Argon-Atmosphäre 4 h gerührt, abgekühlt, mit 300 ml Dióxan versetzt und 30 min unter Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wird von der Lösung abgetrennt und in 50 ml Methanol gelöst. Diese Lösung wird in eine Lösung von 30 g Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat in 300 ml Methanol unter gutem Rühren getropft.

Ein grüner Niederschlag wird abgesaugt, mehrmals mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 8,2 g.

Analog wird das Polymer

2.2. $B = -(CH_2)_2-O-(CH_2)_2$; $G^- = BF_4^-$ auf der Basis von Monomer 1.2 hergestellt.

2.3. $B = p-(CH_2-C_6H_4-CH_2)$; $G^- = BF_4^-$

3,4 g (0,0218 mol) 4,4'-Bipyridin und 10 g (0,0218 mol) Monomer 1.3 werden in 30 ml DMF bei 50°C unter Argon-Atmosphäre 24 h gerührt. Der weitere Lauf der Synthese ist analog 2.1. Ausbeute: 12,7 g.

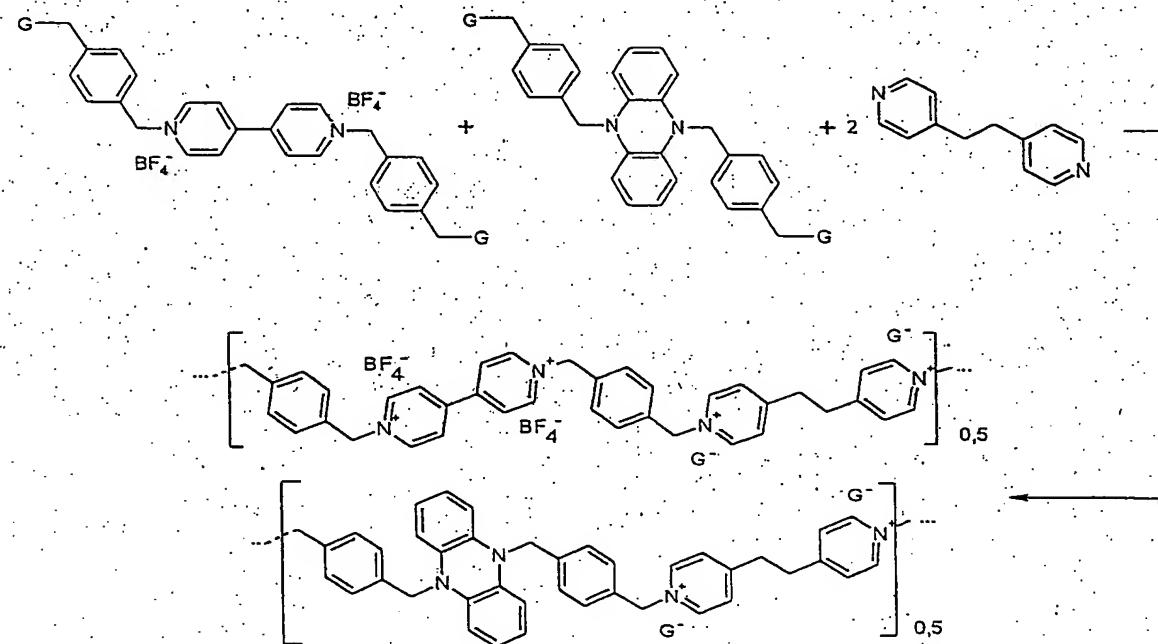
Analog wird das Polymer

2.4. $B = m-(CH_2-C_6H_4-CH_2)$; $G^- = BF_4^-$ auf der Basis von Monomer 1.4 hergestellt.

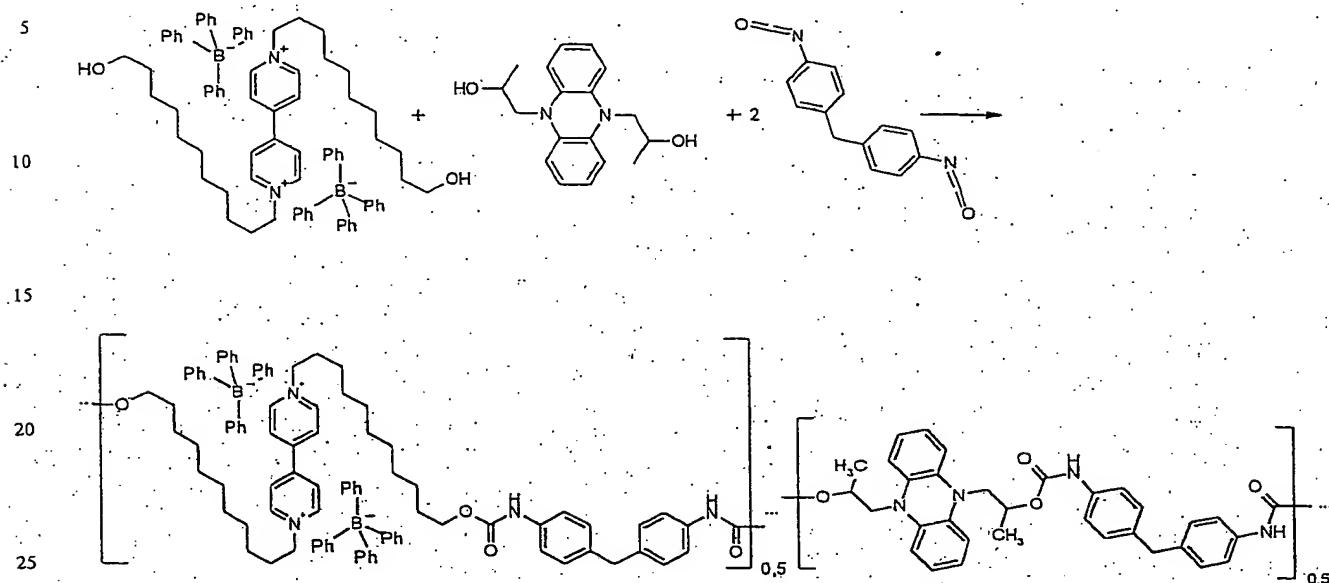
In einer elektrochromen Vorrichtung gemäß Beispiel 10 wird für das Polymer 2.4 eine graublaue Färbung mit Absorptionsmaxima bei 453, 482, 565, 606, 662 nm erzielt.

Alle anderen Polymere des Beispiels 3 zeigen bei diesen Bedingungen ähnliche blaugrüne Färbung mit mehreren Absorptionsmaxima, die zwei stärkste von denen liegen in den Bereichen 455–490 nm und 590–620 nm.

2.5. 1,0 g (0,00217 mol) Monomer 1.3, 1,32 g (0,00217 mol) Monomer 1.10 und 0,801 g (0,00435 mol) 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan werden in 10 ml DMF 4 h unter Argonatmosphäre bei 80°C gerührt:

1) $G = Cl, G^- = Cl^-$ 2) $G^- = BF_4^-$

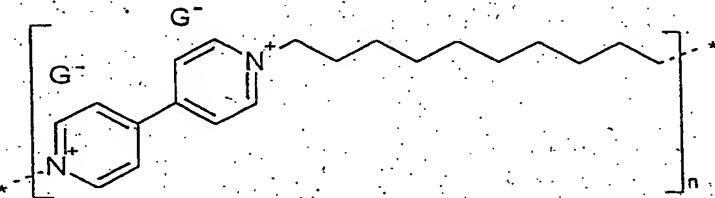
Die Reaktionsmischung wird im Vakuum zur Trockene eingeengt und weiter 2.1 analog bearbeitet. Ausbeute 0,9 g.
 2.6. 5,72 g (0,005 mol) Monomer 1.13, 1,5 g (0,005 mol) Monomer 1.7 und 2,52 g (0,01 mol) 4,4'-Methylen-bis(phe-
 nylisocyanat) werden in 15 ml DMF bei 80°C unter Argonatmosphäre 48 h gerührt.



Die Reaktionsmischung wird im Vakuum zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird dreimal mit Methanol aufgekocht, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute beträgt 7,78 g.
 30 2.7. wird analog 2.6 aus den Monomeren 1.12 und 1.7 hergestellt. Ausbeute: 66,8% d.Th.

Beispiel 3

Synthese der Polymeren

3.1. $G^- = BF_4^-$:

40 49. 9,4 g (0,06 mol) 4,4'-Bipyridin und 18 g (0,06 mol) 1,10-Dibromdecan werden in 30 ml Diethylenglykol bei 190°C unter Argonatmosphäre 4 h gerührt, abgekühlt, mit 300 ml Dioxan versetzt und 30 min mit Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wird von der Lösung abgetrennt und in 100 ml Methanol gelöst. Diese Lösung wird in die Lösung von 60 g Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat in 600 ml Methanol unter gutem Rühren zugetropft. Ein Niederschlag wird abgesaugt, mehrmals mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 5,0 g.
 50 50. In einer elektrochromen Vorrichtung gemäß Beispiel 5 wird für das Polymer 3.1 in einer Lösung mit 5,10-Dimethyl-5,10-Dihydrophenazin eine blaugrüne Färbung mit Absorptionsmaxima bei 435, 450, 462, 570, 604, 660 nm erzielt.

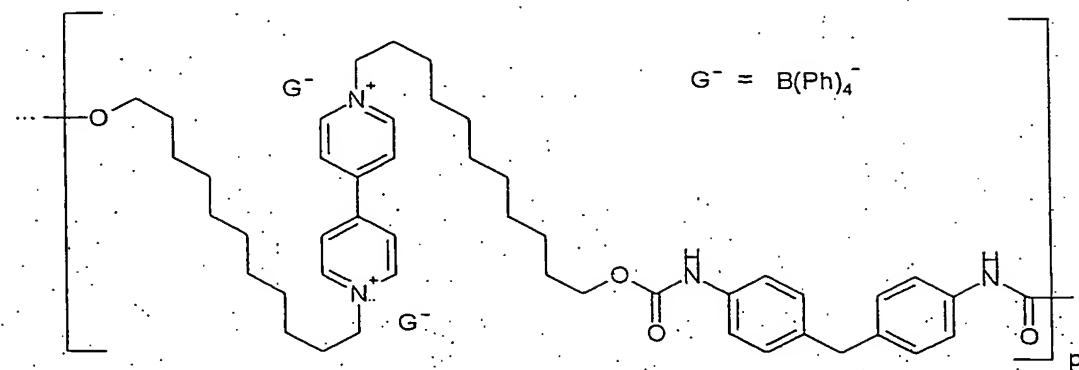
Alle anderen Polymere des Beispiels 3 zeigen bei diesen Bedingungen ähnliche blaugrüne Färbung mit mehreren Absorptionsmaxima, die beiden intensivsten liegen in den Bereichen 455–490 nm und 590–620 nm.

55

60

65

3.2. Ein Polymer folgender Struktur:

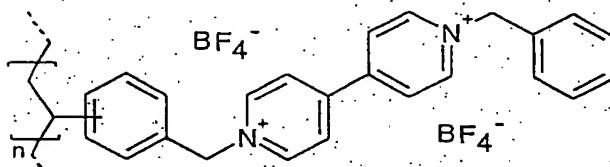


wird aus 3 g (0,00264 mol) Monomer 1.13 und 0,66 g (0,00264 mol) 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) analog 2.6 hergestellt. Ausbeute beträgt 3,3 g.

3.3. Ein Polymer mit $G^- = BF_4^-$ wird aus 5,45 g (0,0081 mol) Monomer 1.12 und 2,03 g (0,0081 mol) 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) analog 3.2 hergestellt.

Die Ausbeute beträgt 2,2 g.

3.4. $G^- = BF_4^-$:

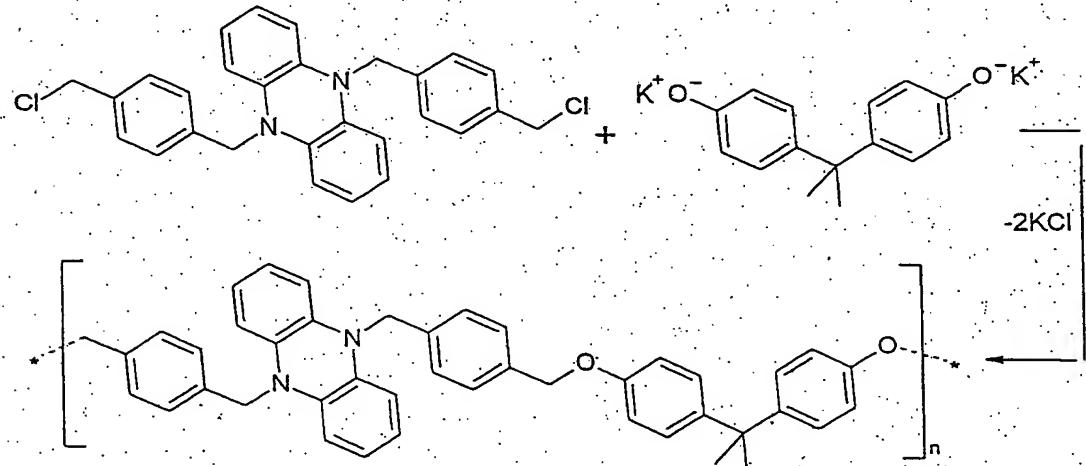


1.0 g Monomer 1.18 und 0,05 g α,α' -Azo-isobutyronitril werden in 10 ml DMF bei 70°C unter Argon-Atmosphäre 48 h gerührt und im Vakuum zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird dreimal mit Methanol aufgekocht, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,09 g.

Beispiel 4

Synthese der Polymeren

4.1. 2 g (0,00435 mol) Monomer 1.3 und 1,325 g (0,00435 mol) 4,4'-Isopropylidenediphenol Dikaliumsalz:

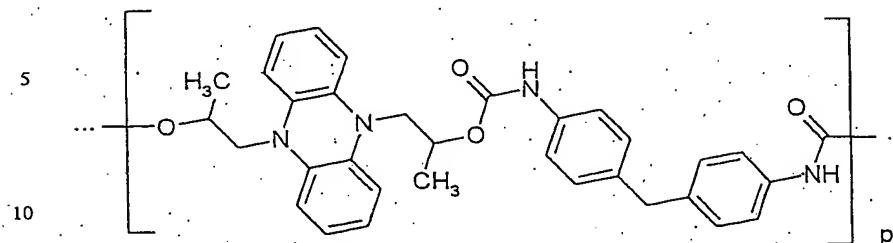


werden in 6 ml 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinon bei 110°C unter Argon-Atmosphäre 4 h gerührt, abgekühlt und mit 200 ml Wasser versetzt. Der Niederschlag wird von der Lösung abgetrennt, in Methanol mehrmals mit Rückfluß gekocht und in Hochvakuum bei 150°C 2 h getrocknet.

Ausbeute: 0,65 g.

65

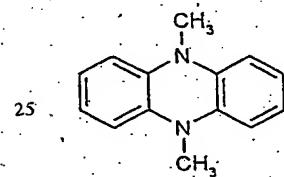
4.2. Das Polymer folgender Struktur:



wird aus Monomer 1.7 und 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) 3.2 analog hergestellt. Ausbeute: 43% d. Th.

15 Beispiel 5

Es wurde eine elektrochrome Zelle aus zwei ITO-beschichteten Glasplatten und einem Dichtungsring (Dicke 0.2 mm) gebaut, wie sie in US-A 4,902,108 in den Beispielen 1 bis 3 beschrieben ist. Sie wurde über eine Öffnung in dem Dichtungsring gefüllt mit einer Lösung von 94 mg der polymeren elektrochromen Verbindung 3.1 und von 42 mg des Dihydrophenazins der Formel



in 10 ml wasserfreiem Propylencarbonat. Die Farbe der Lösung in der Zelle war blaßgelb. Nach Anlegen einer Spannung von 0.9 V färbte sich die Lösung rasch tief blaugrün, nach Abschalten der Stromzufuhr entfärbte sich der Zellinhalt innerhalb von ca. 30 s wieder und resultierte in dem ursprünglichen Blaßgelb. Mehr als 100 000 solcher Schaltzyklen wurden ohne irgendwelche Veränderungen überstanden.

Die blaugrüne Färbung zeigte Absorptionsmaxima bei 435, 450, 462, 570, 604, 660 nm.

Wenn die Glasscheibe gegenüber der ITO-beschichteten Seite versilbert war, erhielt man einen verdunkelbaren Spiegel.

Beispiel 6

Es wurde wie in Beispiel 5 beschrieben ein Versuch gemacht, wobei anstelle von Polymer 3.1 Polymer 3.3 genommen wurde. Nach dem Anlegen einer Gleichspannung von 0.9 V färbte sich der blaßgelbe Zellinhalt rasch intensiv grünlich blau. Diese Farbe verschwand nach dem Abschalten der Spannung wieder, wobei ein Kurzschließen der Zelle zu einer rascheren Entfärbung führte.

Beispiel 7

45 Es wurde eine elektrochrome Zelle aus zwei ITO-beschichteten Glasplatten gebaut. Dies geschah mit einem geeigneten Kleber als Dichtmaterial, in den der Abstandhalter (fein gemahlener Quarzsand mit definierter Verteilung des Korn-durchmessers $d(\max.) = 200 \mu\text{m}$) eingerührt war.

50 Die Befüllung der Zelle mit einer Lösung, die 0.02 molar an der polymeren elektrochromen Verbindung 2.7 in wasserfreiem Dimethylformamid (DMF) war, erfolgte unter Stickstoff-Atmosphäre in einer Glovebox. Der Verschluß der Zelle erfolgte ebenfalls in der Glovebox mit einem geeigneten Dichtmaterial. Der Zellinhalt war vor dem Anlegen einer Spannung blaßgelb bis farblos. Nach dem Anlegen einer Gleichspannung von 0.9 V färbte sich der Zellinhalt rasch intensiv grünlich blau. Diese Farbe verschwand nach dem Abschalten der Spannung wieder, wobei ein Kurzschließen der Zelle zu einer rascheren Entfärbung führte. Der Endzustand der Zelfärbung war dann wieder blaßgelb, wie zu Beginn.

55 Beispiel 8

Es wurde wie in Beispiel 7 beschrieben ein Versuch gemacht, wobei anstatt des Polymers 2.7 Polymer 2.6 genommen wurde. Die Farbänderung des Zellinhaltes ist nach dem Anlegen und nach dem Abschalten einer Gleichspannung von 0.9 V analog Beispiel 7.

Beispiel 9

60 Es wurde wie in Beispiel 7 beschrieben ein Versuch gemacht, wobei anstatt 0.02 molarer Lösung des Polymers 2.7 eine Lösung von zwei Polymeren 3.3 und 4.2 (jedes in 0.01 molar) genommen wurde. Die Farbänderung des Zellinhaltes ist nach dem Anlegen und nach dem Abschalten einer Gleichspannung von 0.9 V analog Beispiel 7.

Beispiel 10

Es wurde eine elektrochrome Anzeigevorrichtung (Display) gebaut. Eine mit ITO beschichtete Glasplatte (Widerstand $12 \Omega/\square$) wurde mit einem handelsüblichen Photolack, z. B. $\text{^{\circ}P}$ ositiv 20 (Kontakt Chemie, Iffezheim) auf der beschichteten Seite besprüht und im Dunkeln bei 50 bis 70°C während 1 h getrocknet. Dann wurde die Lackschicht mit einer Folie bedeckt, die gemäß Fig. 1 schwarze Segmente in einer transparenten Umgebung enthielt. Diese Folie wurde gemäß einer am Computer hergestellten Vorlage mit einem Laserdrucker bedruckt. Durch diese Folie wurde nun die Photolackschicht mit UV-Licht (aus einer Quecksilberlampe, z. B. $\text{^{\circ}HBO}$ 200W/2 (Osram) oder aus einer Xenon-Hochdrucklampe $\text{^{\circ}XBO}$ 75W/2 (Osram)) während 1 bis 5 min belichtet. Die Folie wurde entfernt und die Lackschicht in einem Natronlaugebad (7 g Natriumhydroxid pro Liter Wasser) so behandelt, daß die unbelichteten Stellen abgespült wurden. Nun wurde die so vorbereitete Glasplatte in ein Bad aus 67 g $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, 6 g $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, 104 ml Wasser und 113 ml 37 gew.-proz. Salzsäure gelegt, wodurch die ITO-Schicht an den lackfreien, ehemals unbelichteten Stellen abgelöst wurde. Die verbliebene Lackschicht wurde mit Aceton entfernt. Man erhielt eine Glasplatte (1), die Segmente (4), Leiterverbindungen (3) und Kontakte (2) trug.

Aus einer 0,05 mm dicken Polyethylenfolie wurde ein rechteckiger Ring ausgeschnitten. An einer seiner Längsseiten wurde ein etwa 1–2 cm langes Stück entfernt⁽⁵⁾. Diese Folie wurde nun auf die mit ITO beschichtete Seite einer zweiten Glasplatte (7) gelegt. Außerhalb der Folie – mit Ausnahme der Öffnung (6) – wurde ein Zweikomponentenkleber, beispielsweise UHU[®] plus endfest 300 (UHU GmbH, Bühl) aufgestrichen. Nun wurde die wie oben beschrieben hergestellte geätzte Glasplatte (1) so auf die Folie gelegt, daß die ITO-Schicht auf der Seite der Folie lag (s. Abb. 2). Man ließ nun den Zweikomponentenkleber aushärten, eventuell durch leichtes Erwärmen auf ca. 40°C .

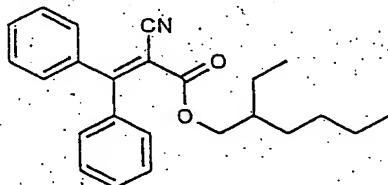
Nun wurde die Zelle unter Stickstoffatmosphäre mit einer Lösung aus 572 mg der polymeren elektrochromen Substanz 2,4 in 10 ml wasserfreiem Propylenkarbonat über die Öffnung (6) gefüllt, beispielsweise mit Hilfe einer feinen Pipette oder durch Einziehen der Lösung im Vakuum. Die Einfüllöffnung (6) wurde nun mit einem passenden Stück Polyethylenfolie gefüllt und mit Zweikomponentenkleber dicht verschlossen.

Durch Anlegen einer Spannung von 0,9 V an die Kontakte (2) der Segmente (Minuspol) und die nichtgeätzte zweite Platte (7) (Pluspol) bildete sich während 2 s ein tief graublaues Bild der kontaktierten Segmente aus. Es konnten so alle mittels 7 Segmenten darstellbaren Buchstaben und Ziffern graublaue auf blaßgelbem Untergrund dargestellt werden. Durch Abschalten der Spannung und Kurzschließen der Kontakte verschwand das Bild während einiger Sekunden wieder. Die Segmente wurden kantenscharf abgebildet. Auch nach mehrstündigem Dauerbetrieb in senkrechter Stellung der elektrochromen Anzeigevorrichtung waren die Segmente gleichmäßig gefärbt und zeigten scharfe Kanten.

Mehr als 100 000 solcher Schaltzyklen wurden ohne Veränderung überstanden. Die graublaue Färbung zeigte Absorptionsmaxima bei 453, 482, 565, 606, 662 nm.

Beispiel 11

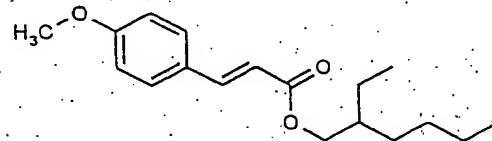
Beispiel 5 wurde wiederholt, jedoch wurden der elektrochromen Lösung 1,44 g des UV-Absorbers der Formel



zugesetzt. Das Verhalten der Zelle beim Ein- und Ausschalten des Stromes blieb unverändert. Während die Zelle nach Beispiel 5 nach 14 Tagen Belichtung im Xenontester im ausgeschalteten Zustand bereits braun verfärbt war, blieb diese Zelle unter gleichen Bedingungen farblich und in ihrer Funktion völlig unverändert.

Beispiel 12

Beispiel 10 wurde wiederholt, jedoch wurden der elektrochromen Lösung 1,16 g des UV-Absorbers der Formel



zugesetzt. Das Verhalten der Anzeigevorrichtung beim Ein- und Ausschalten des Stromes blieb unverändert. Während die Zelle nach Beispiel 10 nach 14 Tagen Belichtung im Xenontester im ausgeschalteten Zustand bereits braun verfärbt war, blieb diese Zelle unter gleichen Bedingungen farblich und in ihrer Funktion völlig unverändert.

Beispiel 13

Es wurde wie in Beispiel 6 beschrieben eine mit ITO beschichtete Glasplatte geätzt. Man erhielt eine Glasplatte (1), die Segmente (4), Leiterverbindungen (3) und Kontakte (2) trug.

Eine zweite mit ITO beschichtete Glasplatte (7) wurde unter Stickstoff-Atmosphäre in einer Glovebox mit einer 30

gew.-proz. Lösung des in Beispiel 6 benutzten elektrochromen Polymeren in Dimethylformamid auf der mit ITO beschichteten Seite auf etwa 3/4 der Fläche gleichmäßig bestrichen. Ebenfalls in der Glovebox wurde die Platte (1) mit ihrer geätzten Seite auf diesen Lösungsauftrag aufgelegt, so daß die beiden Platten wie in Fig. 2 gezeigt aufeinander zu liegen kamen. Die beiden Platten wurden nun mit der Hand kräftig aufeinander gepreßt und leicht gegeneinander verrieben, so daß eventuell eingeschlossene Luftblasen entweichen konnten. Dabei wurde ein Teil der viskosen Lösung herausgepreßt und sorgsam mit einem Tissue-Papier abgewischt. Die Schichtdicke der Lösungsschicht zwischen den beiden Platten betrug nun 30 µm. In der Glovebox wurden nun mit einer Heißklebepistole ®Pattex Supermatic (Henkel KGaA, Düsseldorf) die vier Kanten der zwischen den Platten (1) und (7) eingespererten Lösungsschicht versiegelt. Anschließend wurde die ausgehärtete Heißklebernaht mit einem Epoxi-Kleber ®Körpox 735 (Kömmerling, Pirmasenz) umhüllt und somit mechanisch stabilisiert. Die Aushärtung des Epoxi-Klebers erfolgte bei Raumtemperatur über Nacht.

Man erhielt so eine Zelle, die der des Beispiels 10 ähnlich war, aber mit geringerem Schichtabstand.

Durch Anlegen einer Spannung von 1.2 V an die Kontakte (2) der Segmente (Minuspol) und die nichtgeätzte zweite Platte (7) (Pluspol) bildete sich innerhalb 1 s ein tief blaugraues Bild der kontaktierten Segmente aus. Es konnten so alle mittels 7 Segmenten darstellbaren Buchstaben und Ziffern blaugrau auf blaßgelbem Untergrund dargestellt werden. Durch Abschalten der Spannung und Kurzschließen der Kontakte verschwand das Bild innerhalb 1 s wieder. Die Segmente wurden kantenschärf abgebildet. Auch nach mehrstündigem Dauerbetrieb in senkrechter Stellung der elektrochromen Anzeigevorrichtung waren die Segmente gleichmäßig gefärbt und zeigten scharfe Kanten.

Mehr als 10 000 solcher Schaltcyclen wurden ohne Veränderung überstanden. Die blaugraue Färbung zeigte Absorptionsmaxima bei 453, 482, 565, 606, 662 nm.

20

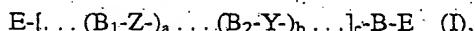
Beispiel 14

Zwei mit ITO beschichtete Platten (Widerstand 12 Ω/□) im Format 5 × 5 cm² wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in der Glovebox mit einer 0.075 molaren Lösung des in Beispiel 6 verwendeten elektrochromen Polymeren in Dimethylformamid auf der ITO-Seite auf etwa 1/2 der Fläche gleichmäßig bestrichen und exakt waagrecht gelagert. Während 4–5 h verdunstete das Lösungsmittel in der Stickstoffatmosphäre komplett und man erhielt einen blaßgelben, transparenten Überzug des elektrochromen Polymeren auf den Platten. Nun wurden in der Glovebox auf eine dieser Beschichtungen 5 Tropfen einer 25 gew.-proz. Lithiumperchloratlösung in Acetonitril aufgetragen. Die zweite Platte wurde mit ihrer beschichteten Seite so auf diese Lösung aufgelegt, daß die mit dem Polymeren beschichteten Flächen übereinander zu liegen kamen und die nicht beschichteten Flächen nach je einer Seite frei abstehen. Die Platten wurden nun zusammengedrückt und die austretende Lösung mit einem Tissue-Tuch abgewischt. Der Abstand zwischen den beiden mit ITO beschichteten Glasplatten betrug nun 10 µm. Wie in Beispiel 13 beschrieben wurde nun die Vorrichtung an den vier Kanten mit Heißkleber abgedichtet und mit Epoxi-Kleber gesichert.

Man erhielt so eine elektrochrome Vorrichtung. Durch Anlegen einer Spannung von 1.5 V an die beiden abstehenden, nicht beschichteten Flächen der beiden Platten erhielt man während 1–2 s eine intensive flächige blaugraue Einfärbung, die nach Abschalten der Spannung und Kurzschluß während 1–2 s wieder vollständig verschwand.

Patentansprüche

40 1. Elektrochromes System, enthaltend
 – mindestens einen reversibel elektrochemisch oxidierbaren Substituenten RED₁, der durch Elektronenabgabe an einer Anode in OX₁ übergeht, und
 – mindestens einen reversibel elektrochemisch reduzierbaren Substituenten OX₂, der durch Elektronenaufnahme an einer Kathode in RED₂ übergeht,
 wobei mit mindestens einer Elektronenabgabe bzw. Elektronenaufnahme eine Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form verbunden ist und wobei nach Ladungsausgleich jeweils die farblose bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Substituenten RED₁ oder OX₂ in einem löslichen Polymer kovalent gebunden ist.
 50 2. Elektrochromes System gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das lösliche Polymer der Formel (I) genügt

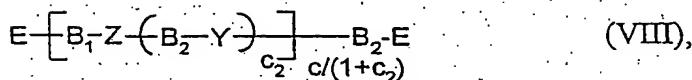
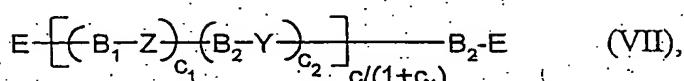
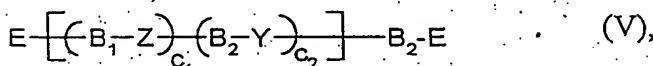
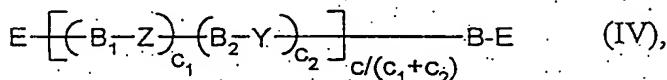
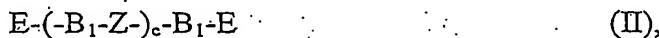


55 worin
 die Einheiten -B₁-Z- und -B₂-Y- alternierend, statistisch oder blockweise miteinander verknüpft sind, Y und Z unabhängig voneinander ein Rest RED₁ oder OX₂ ist, wobei
 OX₂ für einen reversibel elektrochemisch reduzierbaren Substituenten steht, der durch Elektronenaufnahme an einer Kathode in RED₂ übergeht, wobei mit der Elektronenaufnahme eine Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form verbunden ist und wobei nach Ladungsausgleich jeweils die farblose bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird, und
 RED₁ für einen reversibel elektrochemisch oxidierbaren Substituenten steht, der durch Elektronenabgabe an einer Anode in OX₁ übergeht, wobei mit der Elektronenabgabe eine Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form verbunden ist und wobei nach Ladungsausgleich die farblose bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird, und
 B für B₁ oder B₂ steht,
 B₁ und B₂ gleiche oder unterschiedliche Brückenglieder sind,
 E eine Endgruppe der Polymerkette ist,

a und b für die Molenbrüche der Monomereinheiten $-B_1-Z-$ und $-B_2-Y-$ stehen, die beliebige Werte zwischen 0 und 1 aufweisen, wobei $a = 1 - b$ ist,

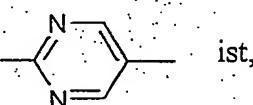
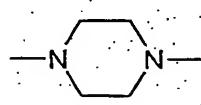
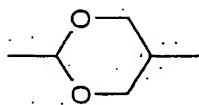
c für einen zahlenmittleren Polymerisationsgrad c_n steht und 3 bis 200 000 beträgt, wobei das Verhältnis zwischen c_n und dem gewichtsmittleren Polymerisationsgrad c_w (Polymolaritätsindex) $Q = c_w/c_n$ zwischen 1,1 und 100 liegt.

3. Elektrochromes System gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das lösliche Polymer ausgewählt ist aus den Verbindungen der Formeln (II) bis (VIII)



wobei $B, B_1, B_2, E, Y, Z, c, a$ und b die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und c_1 und c_2 einen mittleren Polymerisationsgrad darstellen, wobei $(c_1 + c_2) \leq i$ ist.

4. Elektrochromes System gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß B_1 und B_2 unabhängig voneinander O, - CH_2- , $(CH_2)_n-$ oder $-[Y^1, -(CH_2)_m-Y^2-(CH_2)_n-Y^3]_o-(CH_2)_p-Y^4_q-$ ist, wobei Y^1 bis Y^4 unabhängig voneinander O, S, NR¹⁹, COO, OCO, CONH, OCONH, NHCONH, C(=O), OC(=O)O, - $CH=CH-$ (trans- und cis), - $CH_2-CH=CH-$, -C≡C-, - $CH_2-C\equiv C-$, (C_4-C_7)-Cycloalkandiyl, (C_6-C_{12})-Arylen oder (C_1-C_4)-Arylalkylen, insbesondere p- und m-Dimethylenphenylen oder ein heterocyclischer Rest der Struktur



ist,

n eine ganze Zahl von 1 bis 16 ist,

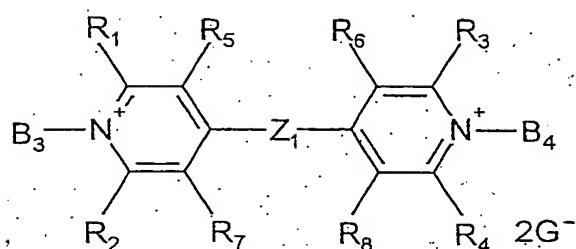
m und p unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 12 sind,

o eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist und

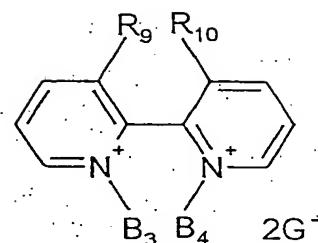
q und s unabhängig voneinander 0 oder 1 sind.

5. Elektrochromes System gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Polymeren der Formeln (I)– (VIII)

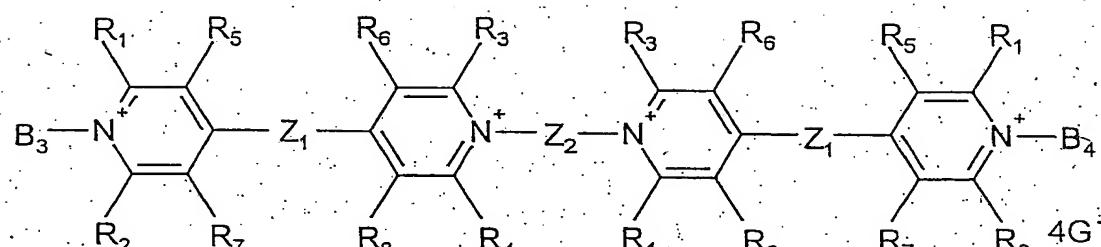
– mindestens eine Substanz OX_2 ausgewählt aus den Formeln (IX) bis (XVIII).



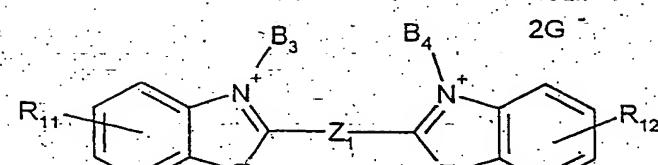
(IX)



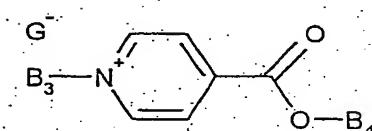
(X)



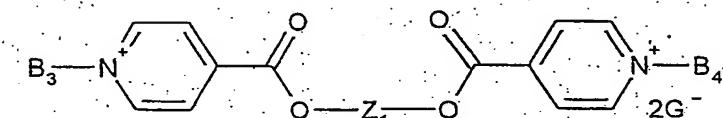
(XI)



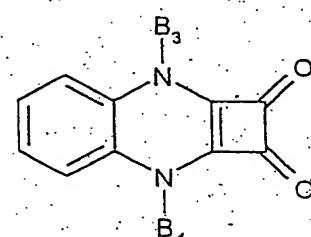
(XII)



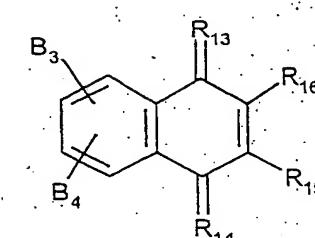
(XIII)



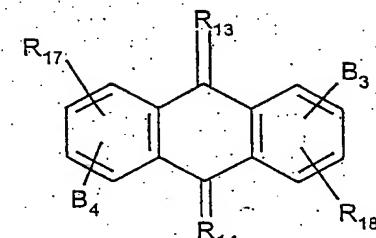
(XIV)



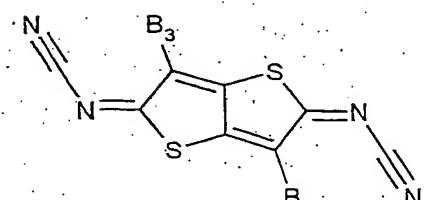
(XV)



(XVI)



(XVII)



(XVIII)

enthalten ist, worin

R₁ bis R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₂-C₁₂)-Alkenyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₇-C₁₅)-Aralkyl oder (C₆-C₁₀)-Aryl sind,

R_5 und R_6 oder R_7 und R_8 Wasserstoff oder gemeinsam eine $-(CH_2)_2$ - oder $-(CH_2)_3$ -Brücke sind,
 R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff oder paarweise eine $-(CH_2)_2$ -, $-(CH_2)_3$ - oder $-CH=CH$ -Brücke sind,

R_{11}, R_{12}, R_{17} und R_{18} unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1 - C_4)-Alkyl, (C_1 - C_4)-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder (C_1 - C_4)-Alkoxy carbonyl sind,⁵

R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander O, N-CN, C(CN)₂ oder N-(C_6C_{10})-Arylsind,

R_{15} und R_{16} eine $-CH=CH-CH=CH$ -Brücke ist,

E_1 ein O- oder S-Atom ist,

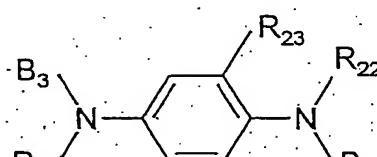
Z_1 eine direkte Bindung, $-CH=CH$, $-C(CH_3)=CH$, $-C(CN)=CH$, $-CCl=CCl$, $-C(OH)=CH$, $-CCl=CH$, $-CH \equiv CH$, $-CH=N-N=CH$, $-C(CH_3)=N-N=C(CH_3)$ - oder $-CCl=N-N=CCl$ - ist,¹⁰

Z_2 $-(CH_2)_r$, p oder m- $CH_2-C_6H_4-CH_2$ -ist,

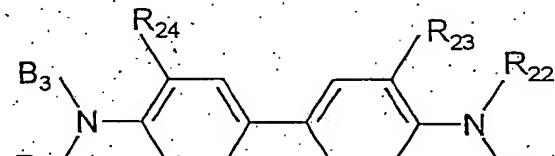
r eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist und.

G^- ein unter den Bedingungen redox-inertes, farbloses Anion ist; und/oder

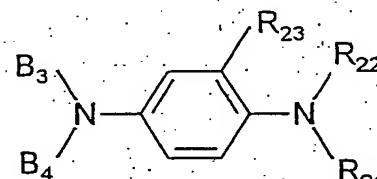
- mindestens eine Substanz RED_1 ausgewählt aus den Formeln (XIX) bis (XXV).



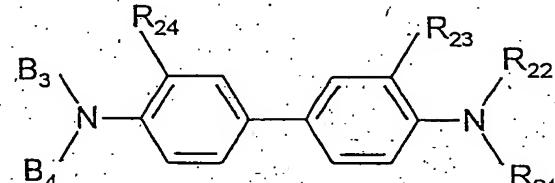
(XIX)



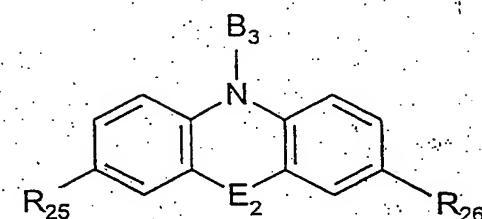
(XX)



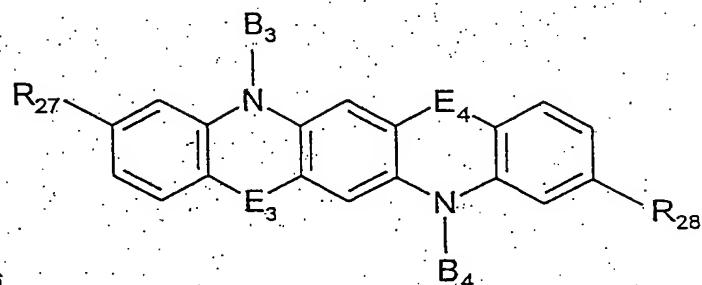
(XXI)



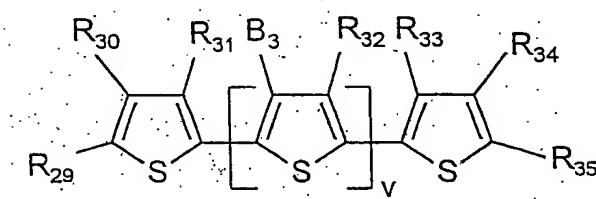
(XXII)



(XXIII)



(XXIV)



(XXV)

enthalten ist, worin

R_{21} und R_{22} (C_1 - C_8)-Alkyl, (C_2 - C_{12})-Alkenyl, (C_3 - C_7)-Cycloalkyl, (C_7 - C_{15})-Aralkyl oder (C_6 - C_{10})-Aryl sind,⁶⁵
 R_{23} bis R_{28} unabhängig voneinander Wasserstoff (C_1 - C_4)-Alkyl, (C_1 - C_4)-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder (C_1 - C_4)-Alkoxy carbonyl oder (C_6 - C_{10})-Aryl sind,

R_{29} bis R_{35} unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1 - C_4)-Alkyl, (C_1 - C_4)-Alkoxy, Cyano, (C_1 - C_4)-Alkoxy carbonyl

oder (C_6-C_{10})-Aryl sind, oder
 R₂₉, R₃₀ und R₃₄, R₃₅ unabhängig voneinander gemeinsam eine -(CH₂)₃- , -(CH₂)₄- oder -CH=CH-CH=CH-Brücke sind,

E₂ ein O- oder S-Atom oder die Gruppen N-B₄ oder C(CH₃)₂ ist,

E₃ und E₄ ein O- oder S-Atom oder die Gruppe NR₃₆ sind,

R₃₆ (C_1-C_{12})-Alkyl, (C_2-C_8)-Alkenyl, (C_3-C_7)-Cycloalkyl, (C_7-C_{15})-Aralkyl oder (C_6-C_{10})-Aryl ist und v eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist,

falls B₃ gleich B₄ ist, B₃ und B₄ gleich B₁ oder B₂ sind,

falls B₃ ungleich B₄ ist oder B₄ fehlt, B₃ -[Y¹-s-(CH₂)_m-Y²-(CH₂)_n-Y³]-o-Y⁴ ist,

wobei

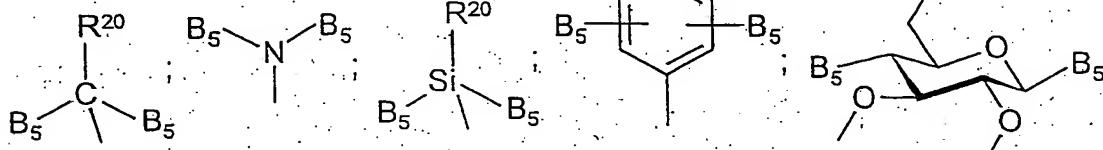
Y¹ O, NR¹⁹, COO, OCO, CONH, OCONH, NHCONH, C(=O), OC(=O)O, -CH₂-CH=CH- (trans- und cis-),

-CH₂-C≡C-, (C_4-C_7)-Cycloalkandiyl, (C_6-C_{12})-Arylen oder (C_7-C_{14})-Arylalkylen ist,

Y² O, NR¹⁹, COO, OCO, CONH, -CH=CH- (trans- und cis-) -C≡C-(C_4-C_7)-Cycloalkandiyl oder (C_6-C_{12})-Arylen ist,

Y³ O, NR¹⁹, COO, OCO, CONH oder (C_6-C_{12})-Arylen ist und

Y⁴ ausgewählt aus



ist,

wobei

B₅ B₁ oder B₂ ist und

R₂₀ Wasserstoff; (C_1-C_{18})-Alkyl, (C_1-C_4)-Alkoxy, (C_1-C_4)-Alkoxycarbonyl, (C_6-C_{10})-Aryl, Halogen oder Cyano ist,

B₄ fehlt oder Wasserstoff; (C_1-C_{18})-Alkyl, (C_2-C_{12})-Alkenyl, (C_1-C_4)-Alkoxy, (C_3-C_7)-Cycloalkyl, (C_1-C_4)-Alkoxycarbonyl, (C_7-C_{15})-Aralkyl oder (C_6-C_{10})-Aryl, Halogen, Cyano oder Nitro ist, und

B₁ und B₂ die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung haben.

6. Elektrochromes System gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein redox-inertes Lösungsmittel, ein oder mehrere inerte Leitsalze, Verdicker und/oder UV-Absorber enthält.

7. Elektrochrome Vorrichtung enthält das elektrochrome System gemäß Anspruch 1.

8. Lösliches Polymer der Formel I

E-[...-(B₁-Z)-_a...-(B₂-Y)-_b...]-c-B-E (I),

worin

die Einheiten -B₁-Z- und -B₂-Y- alternierend, statistisch oder blockweise miteinander verknüpft sind,

Y und Z unabhängig voneinander ein Rest RED₁ oder OX₂ ist, wobei

OX₂ für einen reversibel elektrochemisch reduzierbaren Substituenten steht, der durch Elektronenaufnahme an einer Kathode in RED₂ übergeht, wobei mit der Elektronenaufnahme eine Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form verbunden ist und wobei nach Ladungsausgleich jeweils die farblose bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird, und

RED₁ für einen reversibel elektrochemisch oxidierbaren Substituenten steht, der durch Elektronenabgabe an einer Anode in OX₁ übergeht, wobei mit der Elektronenabgabe eine Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form verbunden ist und wobei nach Ladungsausgleich die farblose bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird; und

B für B₁ oder B₂ steht,

B₁ und B₂ gleiche oder unterschiedliche Brückenglieder sind,

E eine Endgruppe der Polymerkette ist,

a und b für die Molenbrüche der Monomereinheiten -B₁-Z- und -B₂-Y- stehen, die beliebige Werte zwischen 0 und 1 aufweisen, wobei a = 1-b ist,

c für einen zahlenmittleren Polymerisationsgrad c_n steht und 3 bis 200 000 beträgt, wobei das Verhältnis zwischen c_n und dem gewichtsmittleren Polymerisationsgrad c_w (Polymolaritätsindex) Q = c_w/c_n zwischen 1,1 und 100 liegt.

9. Verfahren zur Herstellung der löslichen Polymere gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere RED₁ und/oder OX₂ enthaltende Monomere der Formeln XXVI-XXVIII

X¹-B⁶-OX²-B⁷-X² (XXVI),

X¹-B⁶-RED¹-B⁷-X² (XXVII),

X¹-B⁶-OX²-B⁸-RED¹-B⁷-X² (XXVIII),

worin

OX^2 für den Rest eines reversibel elektrochemisch reduzierbaren Redoxsystems steht, und
 RED^1 für den Rest eines reversibel elektrochemisch oxidierbaren Redox-System steht,

B^6, B^7, B^8 die Brückenglieder sind

X^1 und X^2 jeweils für mindestens eine zur Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition befähigte Gruppe steht,

einer Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsreaktion unterworfen werden.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß in den Monomeren der Formeln XXVI bis XXVIII
 OX^2 für einen Rest der Formeln EX bis XVIII steht,

5

10

15

20

25

30

35

40

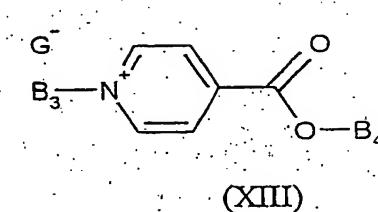
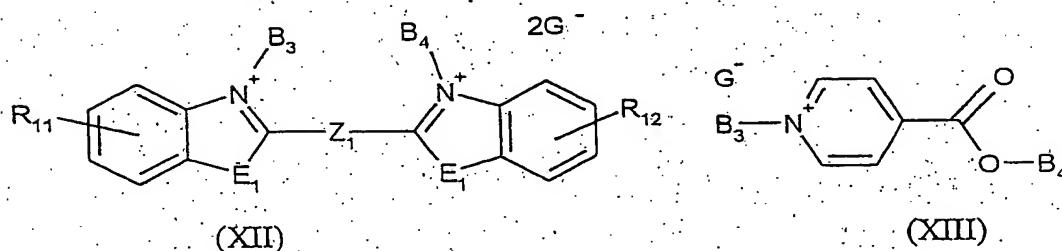
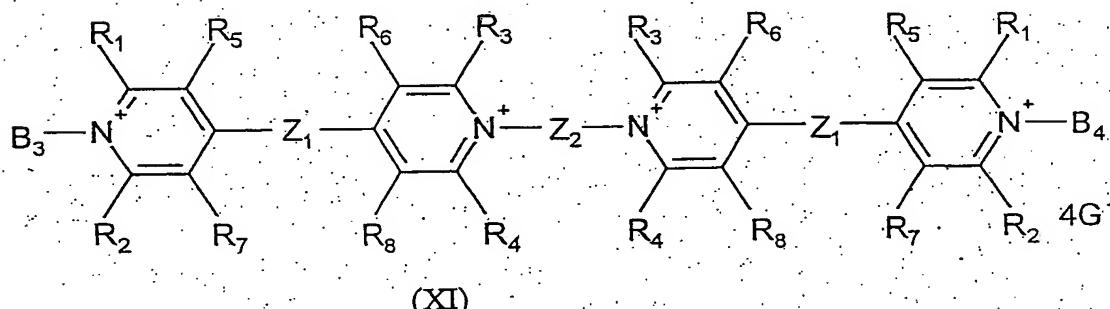
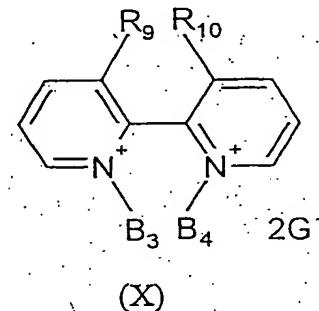
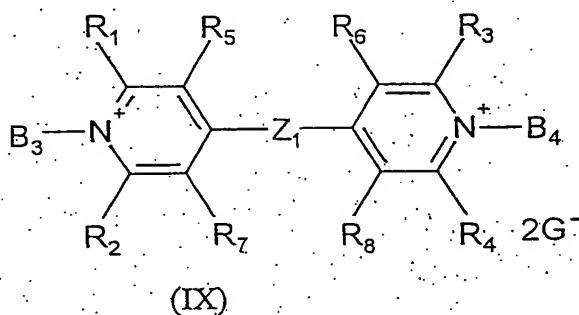
45

50

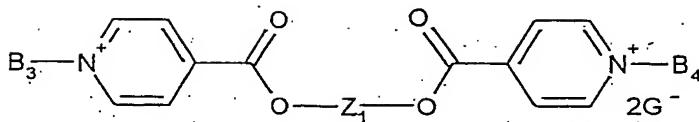
55

60

65

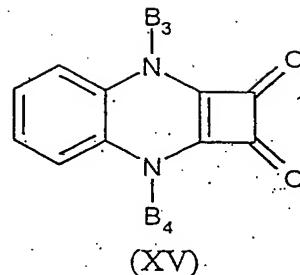


5

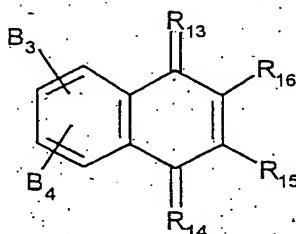


10

(XIV)

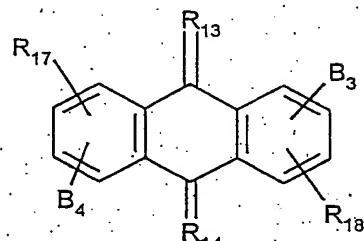


15

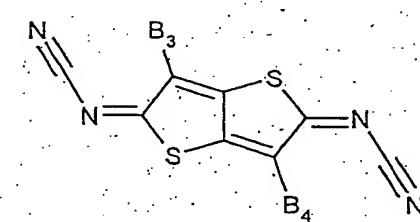


20

(XVI)



(XVII)



(XVIII)

worin

R₁ bis R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff; (C₁-C₈)-Alkyl, (C₂-C₁₂)-Alkenyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₇-C₁₅)-Aralkyl oder (C₆-C₁₀)-Aryl sind,

R₅ und R₆ oder R₇ und R₈ Wasserstoff oder gemeinsam eine -(CH₂)₂- oder -(CH₂)₃-Brücke sind,

R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder paarweise eine -(CH₂)₂, -(CH₂)₃- oder -CH=CH-Brücke sind,

R₁₁, R₁₂, R₁₇ und R₁₈ unabhängig voneinander Wasserstoff; (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder (C₁-C₄)-Alkoxykarbonyl sind,

R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander O, N-CN, C(CN)₂ oder N-(C₆-C₁₆)-Arylsind,

R₁₅ und R₁₆ eine -CH=CH-CH=CH-Brücke ist,

E₁ ein O- oder S-Atom ist,

Z₁ eine direkte Bindung, -CH=CH-, -C(CH₃)=CH-, -C(CN)=CH-, -CCl=CCl-, -C(OH)=CH-, -CCl=CH-
-CH≡CH-, -CH=N-N=CH-, -C(CH₃)=N-N=C(CH₃)- oder -CCl=N-N=CCl- ist,

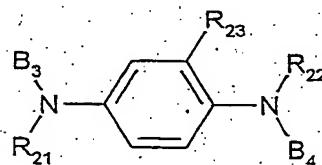
Z₂ -(CH₂)_r, p oder m-C₆H₄-CH₂- ist,

r eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist und

G⁻ ein unter den Bedingungen redox-inertes, farbloses Anion ist, und

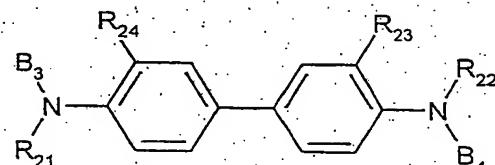
RED¹ für einen Rest aus Verbindungen der Formeln XIX bis XXV steht,

45



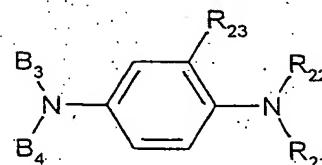
55

(XIX)



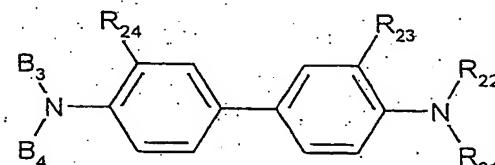
(XX)

60

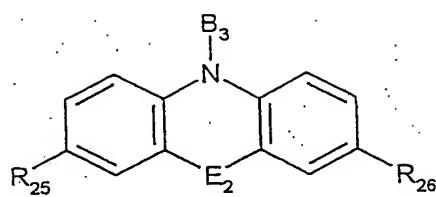


65

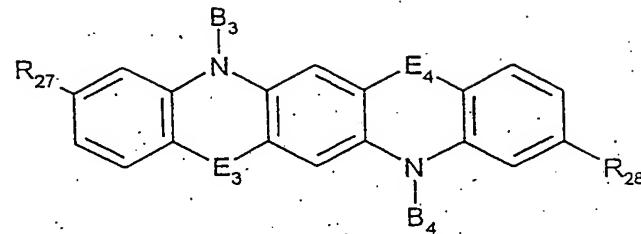
(XXI)



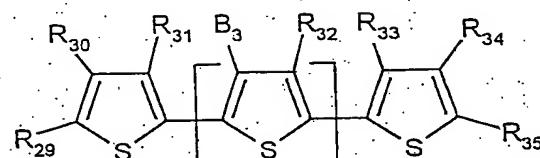
(XXII)



(XXIII)



(XXIV)



(XXV)

worin

R₂₁ und R₂₂ (C₁-C₈)-Alkyl, (C₂-C₁₂)-Alkenyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₇-C₁₅)-Aralkyl oder (C₆-C₁₀)-Aryl sind, R₂₃ bis R₂₈ unabhängig voneinander Wasserstoff; (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder (C₁-C₄)-Alkoxy carbonyl oder (C₆-C₁₀)-Aryl sind, und

R₂₆ zusätzlich NR³⁷R³⁷ bedeuten,

R₂₉ bis R₃₅ unabhängig voneinander Wasserstoff; (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Cyano, (C₁-C₄)-Alkoxy carbonyl oder (C₆-C₁₀)-Aryl sind, oder

R₂₉, R₃₀ und R₃₄, R₃₅ unabhängig voneinander gemeinsam eine -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄- oder -CH=CH-CH=CH-Brücke sind,

E₂ ein O- oder S-Atom oder die Gruppen N-B₄C(CH₃)₂, C=O oder SO₂ ist,E₃ und E₄ ein O- oder S-Atom oder die Gruppe NR₃₆ sind,

R³⁶ und R³⁷ unabhängig voneinander (C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₂-C₈)-Alkenyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₇-C₁₅)-Aralkyl oder (C₆-C₁₀)-Aryl bedeuten und R³⁶ zusätzlich Wasserstoff bedeutet oder

R³⁶ und R³⁷ in der Bedeutung von NR³⁶R³⁷ gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen, gesättigten Ring bilden, der weitere Heteroatome enthalten kann, und

R₃₆ (C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₂-C₈)-Alkenyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₇-C₁₅)-Aralkyl oder (C₆-C₁₀)-Aryl ist,

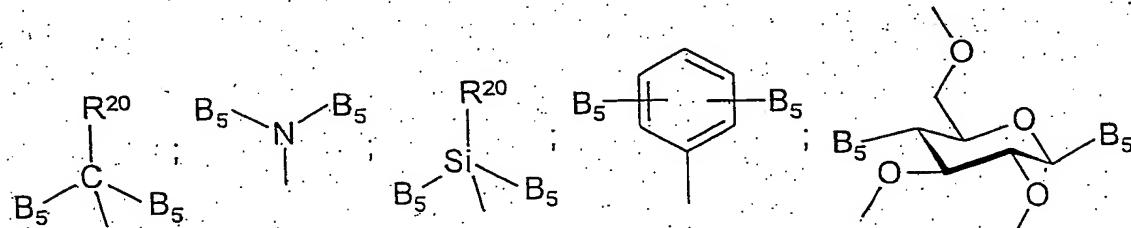
v eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist,

falls B₃ gleich B₄ ist; B₃ und B₄ gleich B₁ oder B₂ sind,falls B₃ ungleich B₄ ist oder B₄ fehlt, B₃ -[Y₁¹-(CH₂)_m-Y₂²-(CH₂)_n-Y₃³]-, Y₄⁴ ist,

wobei

Y¹ O, NR¹⁹, COO, OCO, CONH, OCONH, NHCONH, C(=O), OC(=O)O, -CH₂-CH=CH- (trans- und cis-), -CH₂-C≡C-, (C₄-C₇)-Cycloalkandiyl, (C₆-C₁₂)-Arylen oder (C₇-C₁₄)-Arylalkylen ist,

Y² O, NR¹⁹ COO, OCO, CONH, -CH=CH- (trans- und cis-), -C≡C-, (C₄-C₇)-Cycloalkandiyl oder (C₆-C₁₂)-Arylen ist,

Y³ O, NR¹⁹ COO, OCO, CONH oder (C₆-C₁₂)-Arylen ist undY⁴

ist,

wobei

B₅ B₁ oder B₂ ist undR₂₀ Wasserstoff; (C₁-C₁₈)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkoxy carbonyl, (C₆-C₁₀)-Aryl, Halogen oder Cyano

ist,

B₄ fehlt oder Wasserstoff; (C₁-C₁₈)-Alkyl, (C₂-C₁₂)-Alkenyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy carbonyl, (C₇-C₁₅)-Aralkyl oder (C₆-C₁₀)-Aryl, Halogen, Cyano oder Nitro ist und

B₁ und B₂, die bei den Formeln I bis VIII angegebene Bedeutung haben, auf den Plätzen von B³ und B⁴ die Brückenglieder B⁶, B⁷ und B⁸ stehen, X¹ und X² jeweils für Halogen, -OH, -O⁻, -COOH, -COO-(C₁-C₄)-Alkyl, -O-C(=O)-(C₁-C₄)-Alkyl, -COO⁻, -NH₂, -NH-(C₁-C₄)-Alkyl, -N=C=O, oder ein tertiäres Stickstoffatom, das drei gleiche oder verschiedene (C₁-C₁₂)-Alkyl-, (C₇-C₁₅)-Aralkyl-, (C₆-C₁₀)-Aryl-Substituenten trägt oder ein Glied des 4- bis 7-atomaren Ringes ist, der auch weitere Heteroatome enthalten darf, oder X¹ oder X² für eine C=C-Doppelbindung, eine -O-C(=O)-CH=CH₂ oder -O-C(=O)-C(CH₃)-CH₂-Gruppe steht.

11. Elektrochrome Monomere der Formeln (XXVI) bis (XXVIII)

10. X¹-B⁶-OX²-B⁷-X² (XXVI),

X¹-B⁶-RED¹-B⁷-X² (XXVII),

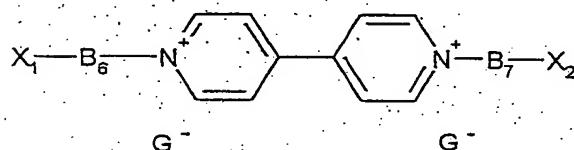
15. X¹-B⁶-OX²-B⁸-RED¹-B⁷-X² (XXVIII),

worin

OX² für einen reversibel elektrochemisch reduzierbaren Substituenten steht, und RED¹ für einen reversibel elektrochemisch oxidierbaren Substituenten steht, und B⁶, B⁷, B⁸ Brückenglieder sind

20. X¹ und X² jeweils für mindestens eine zur Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition befähigte Gruppe stehen.

12. Elektrochrome Monomere gemäß Anspruch 11, die der Formel XXIX entsprechen.



XXIX

30. worin

B⁶ = B⁷ = -(CH₂)_n- ist,

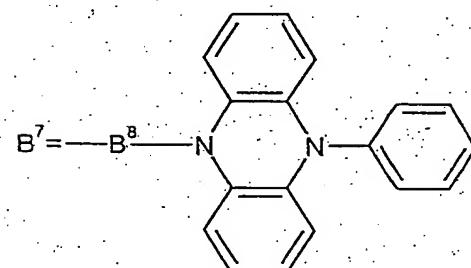
X¹ = X² = -OH ist,

n = 2-11 ist,

35. G⁻ ausgewählt ist aus Halogenid, Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Cyano-triphenylborat, Perchlorat, Dodecylsulfonat, Hexadecylsulfonat, Toluolsulfonat, Butylbenzolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Hexafluorophosphat, 7,8- oder 7,9-Dicarba-nido-undecaborat (1-), oder

B⁶ = o, m, p- C₆H₄-CH₂- oder ein Gemisch der Isomeren ist,

X¹ = -CH=CH₂ ist,



40. ist,

X² fehlt und

B⁸ = -(CH₂)_n- ist,

n = 2-18 ist oder

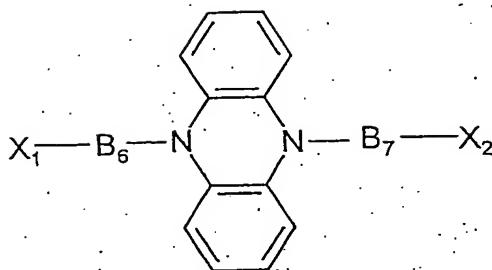
B⁸ = o, m oder p-CH₂-C₆H₄-CH₂- ist

45. G⁻ ausgewählt ist aus Halogenid, Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Cyano-triphenylborat, Perchlorat, Hexafluorophosphat, 7,8- oder 7,9-Dicarba-nido-undecaborat (1-).

50. 13. Elektrochrome Monomere gemäß Anspruch 11, die der Formel XXX entsprechen

60.

65.



5

10.

15

worin

$B^6 = B^7 = -(CH_2)_n$ - mit n = 2-18 ist,
 $B^6 = B^7 = -(CH_2)_2-O-(CH_2)_2$ - oder o, m oder p- $CH_2-C_6H_4-CH_2$ - ist,
 und $X^1 = X^2 = \text{Halogen}$ ist,

oder

$B^6 = B^7 = -(CH_2)_n$ - mit n = 2-18 ist, oder

$B^6 = B^7 = -(CH_2)_2-O-(CH_2)_2$ - ist, oder

o, m oder p- $CH_2-C_6H_4-CH_2$ - ist,

$X^1 = X^2 = -O-C(=O)-(C_1-C_4)\text{-Alkyl}$ oder $-O-C(=C)-CH=CH_2$ oder
 $-O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$,

oder

$B^6 = -(CH_2)_n$ - mit n = 2-18 ist,

$B^7 = -Ph$ ist,

$X^1 = -O-C(=O)-CH=CH_2$ oder $-O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$ ist und

X^2 fehlt; oder

$B^6 = B^7 = -(CH_2)_n$ mit n = 3-11 ist,

und $X^1 = X^2 = -OH$ ist, oder

$B^6 = B^7 = -CH_2-CH(C_nH_{2n+1})-$ mit n = 1-18 ist,

und $X^1 = X^2 = -OH$ ist.

14. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochromen Monomeren, die zwei primäre oder sekundäre OH-Gruppen besitzen, mit aliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten polykondensiert werden:

35

15. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochromen Monomeren, die zwei primäre Halogen-Gruppen besitzen, mit aliphatischen oder aromatischen Verbindungen, die zwei tertiäre Stickstoffatome besitzen, die ihrerseits drei gleiche oder verschiedene (C_1-C_{12})-Alkyl-, (C_7-C_{15})-Aralkyl-, (C_6-C_{10})-Aryl-Substituenten tragen, oder die Glieder der 4-bis 7-atomaren Ringe sind, polyaddiert werden.

16. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochromen Monomeren, die mindestens eine C=C-Doppelbindung besitzen, durch radikalische Polymerisation polymerisiert werden.

40

17. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochromen Monomeren, die zwei OH-Gruppen besitzen, mit Dicarbonsäuredichloriden polykondensiert werden.

45

18. Lösung, enthaltend ein dipolar aprotisches Lösemittel und ein darin gelöstes Polymer gemäß Anspruch 8.

19. Folien mit Beschichtungen, die die Polymeren gemäß Anspruch 8 enthalten.

20. Elektrochrome Vorrichtung, die Folien mit Beschichtungen gemäß Anspruch 18 enthält.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

50

55

60

65

-Leerseite -

Fig. 1

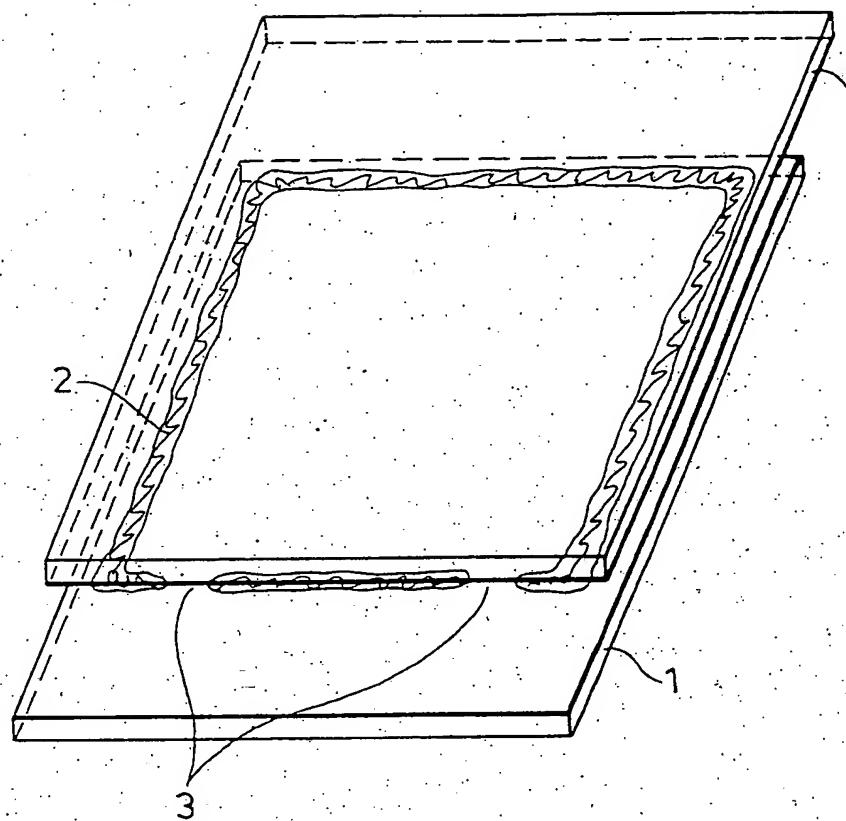
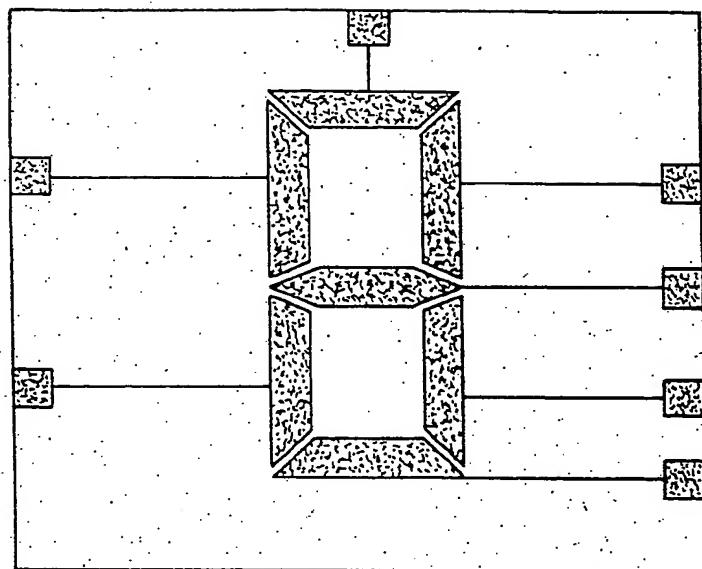


Fig. 2**Fig. 3**